ÜBER DARSTELLUNG UND BINDUNGSVERHÄLTNISSE VON KOMPLEXEN MIT ANIONISCHEN TETRAZOL–LIGANDEN

Klaus Dieter Burger

1972

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546016_0074

ÜBER DARSTELLUNG UND BINDUNGSVERHÄLTNISSE VON KOMPLEXEN MIT ANIONISCHEN TETRAZOL-LIGANDEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Klaus Dieter Burger

aus Groß-Bartensleben

1972

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. W. Beck
2. Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 25.10.1972

DISSERTATIONS – und FOTODRUCK FRANK oHG
8000 München 2 · Gabelsbergerstr. 15 · Tel.: 2 80 90 90

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1969 bis August 1972 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck

durchgeführt. Meinem Lehrer möchte ich an dieser Stelle für viele Anregungen, seinen freundschaftlichen Rat und sein stetiges Interesse danken.

meinen Eltern
und Liz

INHALTSVERZEICHNIS

ALLGEMEINER TEIL

Einleitung 1

A) Die Reaktion von Isonitrilen mit koordiniertem Azid 2

1. Die Reaktion von Azido-Goldkomplexen mit verschiedenen Isonitrilen 3

2. Die Reaktion von Diazido-bis(triphenylphosphin)-platin(II) mit Isonitrilen 5

3. Reaktion von Diazido-bis(triphenylphosphin)-quecksilber(II) mit Isonitril 6

4. Reaktionen von Azidkomplexen mit Isonitrilen, die zu uneinheitlichen Produkten führen 7

5. Eigenschaften der Komplexe 8

6. Struktur der Addukte aus Isonitril und Azido-Komplexen 9

7. Mechanismus der Cycloaddition von Isonitril an komplexgebundenes Azid 16

8. Pyrolyse der Tetrazolato-Komplexe 19

9. "Umkehrung" der Reaktion von koordiniertem Azid mit Isonitrilen: Umsetzung von Isonitril-Komplexen mit Azid 21

B) Komplexe mit dem Anion des Mercaptotetrazols als Liganden 23

1. Der Ligand 23

1.1 Darstellung der Mercaptotetrazole 23

1.2 Eigenschaften der Mercaptotetrazole 24

1.3 Tautomerie und Umlagerung der Mercaptotetrazole 25

2. Darstellung der Tetrazolyl-mercapto-Komplexe mit Metall-Schwefel-Bindung 28

2.1 In wäßriger Lösung 28

2.1.1 Homogene Komplexe von Quecksilber(II) und Gold(I) 28
2.1.2 Triphenylphosphinhaltige Komplexe von Palladium(II) und Platin(II) 29

2.2 In Methylenchlorid 30
2.2.1 In homogener Reaktion 30
2.2.1.1 Homogene Komplexe von Gold(III) 30
2.2.1.2 Triphenylphosphinhaltige Komplexe von Gold(I) und Quecksilber(II) 31
2.2.1.3 Tributylphosphinhaltige Komplexe von Palladium und Platin(II) 31
2.2.1.4 Homogene anionische 1-methylsubstituierte Komplexe von Palladium(II) und Platin(II) 32
2.2.2 In heterogener Reaktion 32
2.2.2.1 Triphenylphosphinkomplexe von Kupfer(I), Silber(I), Bis(1-phenyl-tetrazolyl-mercapto)-bis(triphenylphosphin)-quecksilber(II) und Tetra(1-phenyl-tetrazolyl-mercapto)-platinat(II) 32

2.3 Durch Zusammenschmelzen 33
2.3.1 Bis(tetraphenylarsonium)-bis(1-methyl-tetrazolyl-mercapto)-dichloro-kobaltat(II) 33

3. Eigenschaften der Komplexe 35

4. Struktur der Komplexe 37

4.1 Homogene Komplexe von Gold(III), Palladium(II) und Platin(II) 37
4.1.1 Leitfähigkeitsmessungen 37
4.1.2 Bindungsverhältnisse 38
4.1.2.1 Die Infrarotspektren der homogenen Tetrazolylmercapto-Komplexe von Palladium(II), Platin(II) und Gold(III) 39
Die ν C=S Schwingung 39
Die ν N-C=S Schwingung 41
4.1.2.2 Die ^{1}H-NMR-Spektren der homogenen 1-Methyl-tetrazolyl-mercapto-Komplexe von Gold(III), Palladium(II) und Platin(II) 42

4.2 Triphenylphosphinhaltige Komplexe von Kupfer(I) und Silber(I) 44

4.3 Komplexe des Golds(I) 46

4.4 Komplexe des Quecksilbers(II) 47

4.5 Phosphinhaltige Komplexe von Palladium(II) und Platin(II) 48

5. Isomere der Tetrazolyl-mercapto-Komplexe 60

5.1 Bindungsisomere 62

5.2 Umlagerung des Tetrazolylmercaptid-Liganden 64

C) Komplexe mit dem Anion des Hydroxytetrazols 66

1. Der Ligand 66

2. Darstellung der Komplexe 69

3. Eigenschaften der Komplexe 70

4. Struktur der Komplexe 71

4.1 Bindungsverhältnisse 71

4.2 Struktur der dargestellten Verbindungen 75
4.2.1 Phosphinhaltige Komplexe von Palladium(II) 75
4.2.1.1 Bis(1-methyl-5-keto-tetrazolinato-(4))-bis(n-tributylphosphin)-palladium(II) 75
4.2.1.2 Bis(1-phenyl-5-keto-tetrazolinato)-bis-(triphenylphosphin)-palladium(II) 76
4.2.2 Phosphinhaltige Komplexe von Platin(II) 76
4.2.2.1 Bis(1-methyl-5-keto-tetrazolinato-(4))-bis(tributylphosphin)-platin(II) 76
4.2.2.2 Bis(1-phenyl-5-keto-tetrazolinato-(4))-bis(triphenylphosphin)-platin(II) 76
4.2.3 Triphenylphosphinhaltige Komplexe von Kupfer(I) 77
4.2.4 1-Methyl-5-keto-tetrazolinato-bis(triphenylphosphin)-silber(I) 78
4.2.5 Komplexe von Gold 79
4.2.5.1 Tetraphenylarsonium-tetra(1-methyl-5-keto-tetrazolinato)-aurat(III) 79
4.2.5.2 1-Phenyl-5-keto-tetrazolinato-(4)-triphenylphosphin-gold(I) 79

EXPERIMENTELLER TEIL 84

1. Vorbemerkung 84

1.1 Arbeitsmethodik 84

1.2 Messungen 84

1.3 Durchführung der Analysen 84

1.4 Darstellung der Ausgangsverbindungen 85

D) Darstellung der beschriebenen Verbindungen 86

1. Darstellung der Verbindungen des Typs $As(C_6H_5)_4[Au(CN_4R)_4]$ 86

2. Tetraphenylarsonium-bis(1-methyl-tetrazolato-(5))-aurat(I) 88

3. Umsetzung der phosphinhaltigen Azidokomplexe $(C_6H_5)_3PAuN_3$ und $[P(C_6H_5)_3]_2Pt(N_3)_2$ mit Isonitrilen RNC (R = CH_3, c-C_6H_{11}, C_6H_5) 88

4. Bis(1-methyl-tetrazolato-(5))-quecksilber(II) 89

5. Abspaltung von 1-Methyl-tetrazol aus Tetraphenylarsonium-tetrakis(1-methyl-tetrazolato-(5))-aurat(III) 89

6. Darstellung von Bis(1-methyl-tetrazolyl-mercapto-triphenylphosphin-kupfer(I)) 90

7. Darstellung von Bis(1-phenyl-tetrazolyl-mercapto-triphenylphosphin-kupfer(I)). 90

8. Darstellung von polymerem 1-Methyl-tetrazolylmercapto-triphenylphosphin-silber(I) 91

9. Darstellung von Bis(1-phenyl-tetrazolylmercapto-triphenylphosphin-silber(I)) 92

10. Darstellung von Tetraphenylarsonium-tetra-(1-methyl-tetrazolylmercapto)-aurat(III) 92

11. Darstellung von Tetraphenylarsonium-bis-(1-methyl-tetrazolylmercapto)-aurat(I) 93

12. Darstellung von Tetraphenylarsonium-bis-(1-phenyl-tetrazolylmercapto)-aurat(I) 94

13. Darstellung von 1-Methyl-tetrazolylmercapto-triphenylphosphin-gold(I) 94

14. Darstellung von 1-Phenyl-tetrazolylmercapto-triphenylphosphin-gold(I) 95

15. Darstellung von Bis(tetraphenylarsonium)-tetra(1-methyl-tetrazolylmercapto)-merkurat(II) 96

16. Darstellung von Bis(1-methyl-tetrazolylmercapto)-bis(triphenylphosphin)-quecksilber(II) 96

17. Darstellung von Bis(1-phenyl-tetrazolylmercapto)-bis(triphenylphosphin)-quecksilber(II) 97

18. Darstellung von Bis(tetraphenylarsonium)-tetra(1-methyl-tetrazolylmercapto)-palladat(II) 98

19. Darstellung des Isomeren von Bis(tetraphenylarsonium)-tetra(1-methyl-tetrazolylmercapto)-palladat(II) 98

20. Darstellung von Bis(1-methyl-tetrazolylmercapto)-bis(tributylphosphin)-palladium(II) 99

21. Darstellung von Bis(1-methyl-tetrazolylmercapto)-bis(triphenylphosphin)-palladium(II) 100

22. Darstellung von Bis(tetraphenylarsonium)-tetra(1-methyl-tetrazolyl-mercapto)-platinat(II) 100

23. Darstellung des Isomeren von Bis(tetraphenylarsonium)-tetra(1-methyl-tetrazolylmercapto)-platinat(II) 101

24. Darstellung von Bis(tetraphenylarsonium)-tetra(1-phenyl-tetrazolylmercapto)-platinat(II) 102

25. Darstellung von Bis(1-methyl-tetrazolylmercapto)-bis(tri-n-butylphosphin)-platin(II) 102

26. Darstellung von Bis(1-methyl-tetrazolylmercapto)-bis(triphenylphosphin)-platin(II) 103

27. Darstellung von Bis(tetraphenylarsonium)-dichloro-bis(1-methyl-tetrazolylmercapto)-kobaltat(II) 104

28. Darstellung von Tetraphenylarsonium-tetra-(1-methyl-5-keto-tetrazolinato)-aurat(III) 105

29. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung phosphinhaltiger Komplexe mit dem Anion des Hydroxytetrazols als Liganden von Pd(II), Pt(II), Cu(I), Ag(I), Au(I), Hg(II) 105

ZUSAMMENFASSUNG 107

ALLGEMEINER TEIL

Einleitung

Im ersten Teil der Arbeit wird über die Umsetzung einer Reihe von Azidometallkomplexen mit Isonitrilen berichtet. W. Beck und W. P. Fehlhammer fanden, daß Tetraazidoaurat(III) mit Isonitrilen unter Cycloaddition zu Tetrazolato-Komplexen reagiert [1].

Im Anschluß an die Untersuchungen über Tetrazolato-Komplexe werden weitere anionische Heterocyclen, speziell 5-Tetrazolylmercaptide und 5-Ketotetrazolinate, auf ihr komplexchemisches Verhalten untersucht. Über diese Ergebnisse wird im zweiten Teil der Arbeit berichtet.

---

1) Vorläufige Mitteil.: W. Beck und W. P. Fehlhammer, Angew. Chem. 79, 146 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 169 (1967).

A) Die Reaktion von Isonitrilen mit koordiniertem Azid

Die isoelektronischen Verbindungen Kohlenmonoxid und Isonitril zeigen ähnliches komplexchemisches Verhalten.

$$|C\equiv O| \longleftrightarrow |C=\underline{O} \qquad |C\equiv N-R \longleftrightarrow |C=\bar{N}-R$$

In Analogie zur Reaktion von Kohlenmonoxid mit Azidokomplexen,

$$L_x M N_3 + CO \longrightarrow L_x M NCO + N_2 \qquad (1)$$

L = Ligand; M = Metall

die unter Stickstoffabspaltung zu Isocyanatokomplexen führt [1, 2, 3], sollte die Umsetzung von Azidokomplexen mit Isonitrilen zu Komplexen führen, die das Stickstoffanaloge des Isocyanats (-N=C=O), also Carbodiimid (-N=C=N-R) als Ligand enthalten.

$$L_xM-N_3 + R-NC \longrightarrow L_xM-N=C=N-R+N_2 \qquad (2)$$

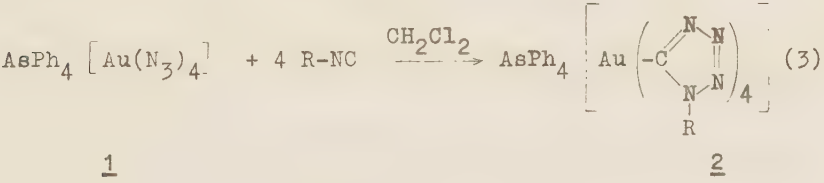
---

2) W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann und H. Schächl, Chem. Ber. 102, 1976 (1969)

3) J. P. Collmann, M. Kubota und J. W. Hosking, J. Amer. chem.Soc. 89, 4809 (1967)

1. Die Reaktion von Azido-Goldkomplexen mit verschiedenen Isonitrilen

Die ziegelrote Lösung von Tetraphenylarsoniumtetraazidoaurat(III) in Methylenchlorid wird bei Raumtemperatur durch Zugabe der zwei- bis dreifachen äquivalenten Menge Isonitril - bezogen auf die vier Azidgruppen des Goldkomplexes - entfärbt.
Da während der Reaktion keine Stickstoffentwicklung nach Gleichung (2) zu beobachten ist und wie außerdem die Analyse der Reaktionsprodukte zeigt, erfolgt im Gegensatz zu (2) Addition von einem Molekül Isonitril pro Azidgruppe unter Bildung eines Tetrazolatoliganden (vergl. Abschnitt A6).



(3)

1 2

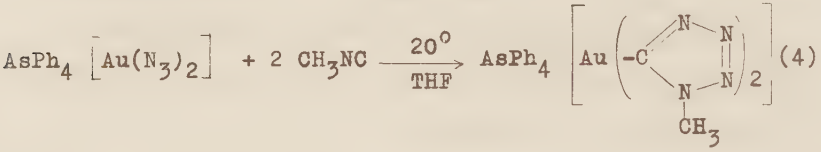
R = CH_3, C_6H_{11}, C_6H_5-CH_2, C_6H_5, p-CH_3O-C_6H_4

Hierbei lassen sich unterschiedliche Reaktionszeiten für die jeweiligen Isonitrile R-NC in Abhängigkeit von R feststellen. Aliphatische Isonitrile reagieren stets rascher als aromatische.
Für die einzelnen Isonitrile wird folgende Reaktivitätsabstufung festgestellt:

CH_3NC $C_6H_{11}NC$ C_6H_5-CH_2NC C_6H_5-NC p-CH_3O-C_6H_4-NC

Die Ergebnisse von Mößbauer-Effekt-Messungen (an der 77 keV Gamma-Linie des Au 197-Kerns) stehen mit der Annahme in Einklang, daß das zentrale Gold wie in der Ausgangsverbindung 1 auch in den Tetrazolatokomplexen 2 unverändert in der Oxydationsstufe +3 vorliegt [4]. Dies ist insofern überraschend, als Gold(III) im allgemeinen durch Isonitrile leicht zu Gold(I) reduziert wird [5].

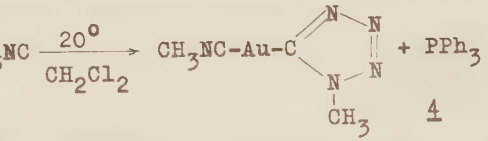
Wie Tetraazidoaurat(III) reagiert mit Methylisonitril auch Diazidoaurat(I),



(4)

3

sowie Azido-triphenylphosphin-gold(I),



(5)

4

bei dem neben der Cycloaddition noch Substitution von Triphenylphosphin durch Isonitril erfolgt.

---

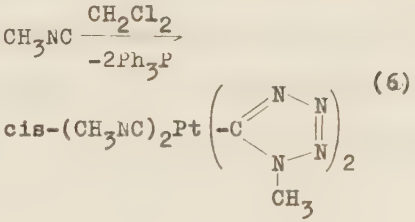
4) H. D. Bartunik, W. Potzel, R. L. Mößbauer und Gr. Kändl, Z. Physik 240, 1 (1970)

5) L. Malatesta und F. Bonati, Isocyanid Complexes of Metals, S. 44, John Wiley and Sons Ltd., London 1969

2. Die Reaktion von Diazido-bis(triphenylphosphin)-platin(II) mit Isonitrilen

Erwartungsgemäß erfolgt bei der Umsetzung des triphenylphosphinhaltigen Komplexes mit Isonitrilen neben der Bildung der Fünfringheterocyclen auch Substitution von Triphenylphosphin durch Isonitril.

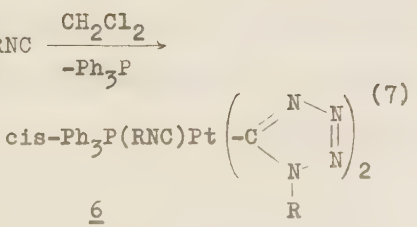
Während jedoch mit Methylisonitril sämtliche Phosphinliganden ausgetauscht werden (Gl. 6)



(6)

5

entstehen bei der Umsetzung mit Cyclohexyl-, Benzyl- oder Phenylisonitril



(7)

6

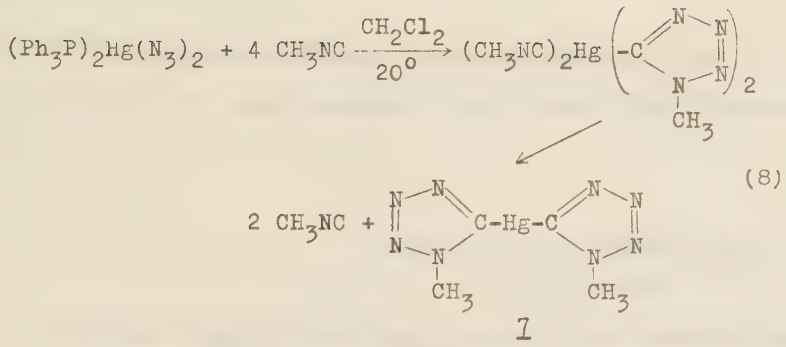
R = C_6H_{11}, $C_6H_5CH_2$, C_6H_5

Tetrazolatoverbindungen, die Phosphin und Isonitrilliganden im Verhältnis 1:1 enthalten (Gl. 7); ein Ersatz auch des zweiten noch im Komplex verbleibenden Phosphinliganden läßt sich selbst mit großem Isonitrilüberschuß nicht erreichen, wie auch das Isonitril in den Komplexen nicht mehr durch Triphenylphosphin substituiert werden kann.

Für die Verbindung $Ph_3P(C_6H_{11}NC)Pt(CN_4C_6H_{11})_2$ wird in Benzol ein Dipolmoment von 11.9 D gemessen; auch zeigt das Reaktionsprodukt aus CH_3NC und $(Ph_3P)_2Pt(N_3)_2$ im IR-Spektrum zwei ν(CN)-Banden, wie für die cis-Struktur zu erwarten ist. Demnach findet während der Reaktion keine cis-trans-Isomerisierung statt.

3. Reaktion von Diazido-bis(triphenylphosphin)-quecksilber(II) mit Isonitril

Die Umsetzung dieses Komplexes mit Methylisonitril führt zunächst zu einem Addukt von Isonitril an Quecksilber(II)-tetrazolat, das jedoch leicht Isonitril abspaltet.



(8)

Das hierbei entstehende "Salz" ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich und besitzt möglicherweise polymere Struktur mit tetrakoordiniertem Quecksilber, d. h. neben den zwei Quecksilber-Kohlenstoffbindungen können auch Bindungen zu Stickstoffatomen der Tetrazolylliganden bestehen (vergl. Struktur von Quecksilber(II)cyanid [6]).

4. Reaktionen von Azidkomplexen mit Isonitrilen, die zu uneinheitlichen Produkten führen.

Azido-bis(triphenylphosphin)-kupfer(I) und Diazido-bis(triphenylphosphin)-palladium(II) sowie die Tetraphenylarsoniumsalze des Tetraazidoplatinat(II), des Hexaazidoplatinat(IV) und des Tetraazidopalladat(II) liefern unter wechselnder Substitution von Triphenylphosphin und Azid durch Isonitril und unvollständiger

Cycloaddition von Isonitril an die Azidoliganden

Produkte uneinheitlicher Zusammensetzung.

5. Eigenschaften der Komplexe

Im Gegensatz zu den von Garber und Brubaker beschriebenen Verbindungen Bis(1-alkyl-tetrazolyl-(5))-nickel(II) $Ni(CN_4R)_2$ (R = CH_3, C_6H_{11}), die sich mit wäßrigem Ammoniak unter Bildung von Methanol bzw. Cyclohexanol, Cyanid und Azid sowie auch mit wäßriger Salzsäure leicht zersetzen [7], sind die hier beschriebenen Verbindungen mit Ausnahme von 1-Methyl-tetrazolato-methylisonitril-gold(I), das sich in Lösung bei Luftzutritt zu grünlich-gelben, stark fluoreszierenden Substanzen zersetzt, chemisch ungewöhnlich stabil. Vollständige Hydrolyse tritt erst nach tagelangem Kochen mit Salzsäure ein.

Auch thermisch sind sie ungewöhnlich beständig, was wie bei komplexen Metallaziden [8] und -fulminaten [9] auf die "Verdünnung" durch die großvolumigen Kationen und Phosphine zurückzuführen ist.

---

6) J. Hvoslef, Acta Chem. Scand., 12, 1568 (1958)

7) L. L. Garber und C. H. Brubaker jr., J. Amer. ohem. Soc., 90, 309 (1968)

8) W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer und K. Feldl, Chem. Ber. 100, 2335(1967)

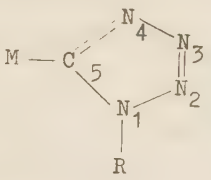
9) W. Beck, P. Swoboda, K. Feldl und E. Schuierer, Chem. Ber. 103, 3591 (1970)

Im Falle von Bis(1-methyl-tetrazolato)-quecksilber(II) entfällt dieser Verdünnungseffekt, daher verpufft diese Verbindung beim Erhitzen.

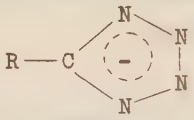
Die farblosen in stark lichtbrechenden Kristallen anfallenden Verbindungen lösen sich in Methylenchlorid, Chloroform und Aceton, weniger gut in Tetrahydrofuran; in Benzol sind nur phosphinsubstituierte Komplexe mäßig löslich. In Äther, Petroläther und Wasser sind alle Verbindungen praktisch unlöslich.

6. Struktur der Addukte aus Isonitril und Azido-Komplexen

Im Verlaufe der Addition des Isonitrils an den Azidoliganden könnte durch Umlagerung unter Wanderung des Restes R anstelle eines 1-substituierten Tetrazolatoliganden mit Metall-Kohlenstoffbindung



ein 5-substituiertes Tetrazolat entstehen.



Wie Protonenkernresonanzmessungen zeigen, ist dies nicht der Fall.

Tab.1. Lage der Methylprotonensignale verschiedener Methyltetrazolyl-Verbindungen (τ-Werte in $CDCl_3$, TMS externer Standard)

1-Methyl-tetrazole	
$\left[Au(CN_4CH_3)_4\right]^-$	5,83
$\left[Au(CN_4CH_3)_2\right]^-$	5,93
$(CH_3NC)_2Pt(CN_4CH_3)_2$	6,33
RCN_4CH_3	5,9 - 6,3 [10]
5-Methyl-tetrazole	
$(Ph_3P)_2M(N_4CCH_3)_2$	8 [11, 12]
RN_4CCH_3	7,5 [13]

---

10) F. L. Scott und R. N. Butler, J. chem. Soc. (London) B 1967, 919

11) P. Kreutzer, Dissertation Univ. München 1971

12) J. H. Nelson, D. L. Schmitt, R. A. Henry, D. W. Moore und H. B. Jonassen, Inorg. Chem. 9, 2678 (1970)

Die chemische Verschiebung der Methylprotonen bei 1-Methyl-tetrazolato-Komplexen liegt im gleichen Bereich wie bei organischen 1-Methyl-tetrazolen. Dagegen zeigen die 5-Methyl-tetrazolato-Komplexe

$$(R_3P)_2M\,(N_4CCH_3)_2 \qquad \begin{matrix} M = Pd,\ Pt \\ R = C_6H_5,\ n\text{-}C_4H_9 \end{matrix}$$

wie auch organische 5-Methyl-tetrazole ihre Methylsignale bei höherem Feld (vergl. Tab. 1).

Bemerkenswert ist, daß die 5-substituierten Metall-N-gebundenen Tetrazolato-Komplexe mehrere Methylprotonensignale aufweisen, was auf das Auftreten von Bindungsisomeren zurückgeführt werden kann [11, 12], während sämtliche Metall-C-gebundenen Tetrazolato-Komplexe nur ein Signal zeigen, also über keine Isomerisierungsmöglichkeit verfügen.

Die IR-Spektren der Verbindungen zeigen neben den Absorptionen des Tetraphenylarsonium-Kations bzw. von Triphenylphosphin oder Isonitril einige für die jeweiligen 1-substituierten Tetrazolyl-Liganden typische Banden, die in Tab. 2. angegeben sind. Die Tetrazol-Ringschwingungen wurden von Garber und Brubaker zugeordnet [7].

---

13) J. H. Markgraf und W. T. Bachmann, J. Org. Chem. 30, 3472 (1965)

Tab.2. Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) von Tetrazolyl-Liganden [a]

2 $R=CH_3$	**2** $R=C_6H_{11}$	**2** $R=C_6H_5CH_2$	**2** $R=C_6H_5$
2959 s	2924 st	1497 m	3068 s
1412 ss	2857 m	1412 s	1493 st
1389 m	1362 st	1362 st,b	1403 s
1372 st	1266 m	1259 s	1370 st
1279 st	1149 s	1248 s	1261 st
1220 m	964 s	1241 m	1214 st
1152 st	895 m	1211 s	1152 m
1070 m	819 m	1167 st	1071 s
1011 ss	713 s	1098 st	1037 s
960 m		975 s-m	1014 s
733 m		967 sch	975 m-st
702 m		948 ss	776 sst
		906 s-m	726 m
		893 ss	707 s
		825 s-m	
		789,779 m	
		719 sst	

2 $R=C_6H_4OCH_3$	**3**	**4**	**5**
2950 s	2941 ss	3012 s	3040 s
2841 s	1414 ss	2941 ss	2967 s
1515 sst	1389 s	2262 sst [b]	2278,2262 sst [b]
1397 ss	1361 m-st	1480 s-m	1441 m,b
1370 s-m	1259 st	1438 m	1414 s
1255 sst,b	1199 s	1409 s	1393 m
1208 s	1163 m	1389 s	1362 st
1172 st	1136 st	1358 st	1266 st
1114 s-m	1065 s	1259 st	1214 s-m
1042 m	957 s	1205 s-m	1143 st
975 s	837 ss	1149 st	1066 s-m
833 sst	706 st	1068 s-m	1008 s
801 s		961 m	979 s
718 ss,sch		697 sst	954 m
			745 m
			735 m
			699,694 st

Fortsetzung von Tab.2.

6 R=C_6H_{11}	6 R=C_6H_5	7
2941 sst	2967 s	2976 s
2865 st	2198 st b)	1603 st
2222 sst b)	1504 st	1515 st
1454 st	1381 s	1484 s
1416 s	1366 st	1445 s
1366 m	1266 m,b	1421 s
1348 st	1205 m	1387 s
1266 m	1043 s	1366 m
1244 s	956 s	1314 s
1185 m,b	725 m	1282 s
1149 m	708 st	1271 m
895 m	683 sch	1229 s
831 s		1196 m
732 m		1155 m
		1129 s
		1073 m
		1048 m
		1017 m
		1001 s
		956 m
		748 s
		697 s,sch
		693 st

a) st = stark, m = mittel, s = schwach, b = breit
sch = Schulter

b) ν(CN) Isonitril

Als chemischer Strukturbeweis kann die Reaktion von Tetraphenylarsonium-tetra(1-methyl-tetrazolato)-aurat(III) mit äthanolischer Salzsäure gewertet werden, die unter Spaltung der Gold-Kohlenstoffbindung das freie 1-Methyl-tetrazol und gelbes Tetrachloroaurat(III) liefert.

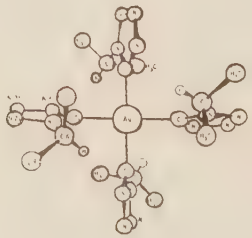
(9)

$$AsPh_4\left[Au(-CN_4CH_3)_4\right] + 4\ HCl \xrightarrow{C_2H_5OH} AsPh_4\left[AuCl_4\right] + 4\ HCN_4CH_3$$

Eine Umkehrung dieser Reaktion, also Einführung des Heterocyclus in den Komplex, durch Substitution von Chlorid in Chloro-Komplexen mit Lithium-tetrazolat nach Garber und Brubaker [7] gelingt nicht. Gold(III) wird unter diesen Bedingungen zum Element reduziert. Mit anderen Chloro-Komplexen (z.B. Ph_3PAuCl) werden uneinheitliche Reaktionsprodukte isoliert.

Eine an Tetraphenylarsonium-tetra(1-isopropyl-tetrazolato)-aurat(III) durchgeführte Röntgenstrukturanalyse [14] beweist die angenommene Struktur dieser Komplexe. (Vergl. Abb. 1)

Abbildung 1



---

14) W. P. Fehlhammer und L. F. Dahl, J. Amer. chem. Soc. 94, 3370 (1972)

Die gefundene streng planare Umgebung des zentralen Gold-Ions bestätigt das Vorliegen der Oxydationsstufe +3; die vier äquivalenten Tetrazolringe stehen nahezu senkrecht auf der AuC_4-Ebene; die Isopropyl-Gruppen sind ortho-ständig zur Metall-C-Bindung; dabei stehen Isopropyl-Gruppen von benachbarten Tetrazolylringen anti zueinander.
Der Au-C-Abstand beträgt 1,95 -2,00 A. Aus den Abständen der Ringatome ist auf weitgehende Elektronendelokalisierung zu schließen.

Die Tetrazolylmetall-Komplexe lassen sich somit den Aryl- sowie den Cyano-, Fulminato- [9] oder Isonitrilverbindungen mit Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung an die Seite stellen. Von Gold(III) waren bisher noch keine homogenen Alkyl- und Aryl-Komplexe bekannt.

Aus den Strukturdaten sowie aus den Mößbauer- und den RPE-Spektren ergibt sich, daß im Gegensatz zu den Cyano-Komplexen keine M-π -Bindung zwischen Metall und Tetrazolato-Ligand vorliegt [15].

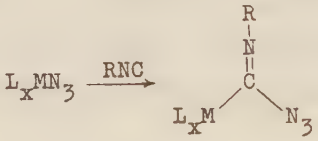
Vier Metall-C-σ-Bindungen enthält auch der Platin-Komplex 5.

---

15) F. Holsboer und W. Beck, Z. Naturforsch. im Druck

7. Mechanismus der Cycloaddition von Isonitril an komplexgebundenes Azid

1-Substituierte Tetrazole bilden sich in der schon lange bekannten Reaktion von Stickstoffwasserstoffsäure mit Isonitrilen [16]. Diese Reaktion fand neuerdings durch die Untersuchungen von Ugi [17] über α-Additionen an Isonitrile Beachtung. Die Bildung der Tetrazole läßt sich über eine α-Addition von Stickstoffwasserstoffsäure oder organischen Aziden [18] an das "zweiwertige" Kohlenstoffatom des Isonitrils formulieren [17]. Ein solcher Insertionsmechanismus gemäß



wäre auch für die Bildung der hier untersuchten Tetrazolato-Komplexe denkbar.

Da aber die Addition von Isonitrilen an komplexgebundenes Azid unter beträchtlich milderen Bedingungen

---

16) E. Oliveri-Mandala und B. Alagna, Gazz. Chim. ital. 40(II), 441 (1910)

17) I. Ugi, Angew. Chem. 74, 9 (1962), und dort zit. Lit.

18) I. Ugi, W. Betz und K. Offermann, Chem. Ber. 97, 3008 (1964)

als an Stickstoffwasserstoffsäure oder organische Azide erfolgt [19], ist es naheliegend dem Zentralmetall im Mechanismus eine Rolle zuzuschreiben.

Es ist anzunehmen, daß das Isonitril primär am Metall angreift; dies wird vor allem dadurch gestützt, daß auf diesem Wege bisher nur Tetrazolato-Komplexe aus den koordinativ ungesättigten planaren bzw. linearen Azidoverbindungen erhalten werden konnten. Auch bei längerem Einwirken von Isonitril auf Hexaazido-platinat(IV) oder Hexaazido- und Pentaazido-ferrat(III) findet keine Cycloaddition statt.

Außerdem steht diese Annahme mit der Tatsache im Einklang, daß Verbindungen im koordinierten Zustand, aufgrund der veränderten Bindungsordnungen im Liganden, oft größere Reaktivität zeigen als freie Moleküle [20].

Zahlreiche, formal als "Insertionen" aufzufassende Reaktionen,

$$M - L + L' \longrightarrow M - L' - L$$

L = z.B. Alkyl, H; L' = z.B. CO, SO_2, Olefin

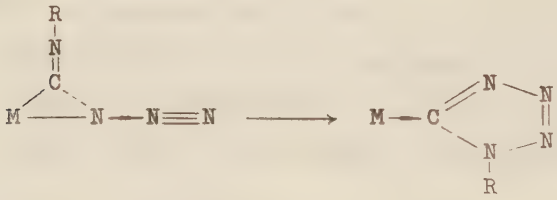
---

19) F. Fallon und R. M. Herbst, G. org. Chem. 22, 933 (1957)

20) W. Z. Heldt, Inorg. Chem. 2, 1048 (1963)

die bisher hinsichtlich ihres Mechanismus untersucht wurden, erwiesen sich als keine echten Einschiebungsreaktionen [21, 22]. Vielmehr erfolgt zunächst Addition von L' an das Metall und anschließend Ligandenwanderung von L nach L'.

Es ist daher durchaus denkbar, daß auch in der hier untersuchten Reaktion im Primärschritt Isonitril eine freie Koordinationsstelle am Metall besetzt und der Tetrazolring sich anschließend durch Lösen der Metall-Azid-Bindung und Addition der Azidgruppe an das koordinierte Isonitril bildet.



Nicht auszuschließen ist jedoch, daß intermediär ein Azidligand durch Isonitril substituiert wird (wodurch die Koordinationszahl am Zentralmetall erhalten bleibt), zumal auch manche Isonitrilmetall-Komplexe mit dem Azidion zu Tetrazolyl-Komplexen reagieren (vergl. Abschnitt A9).

---

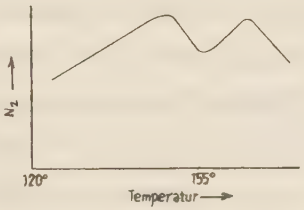
21) F. Basolo und R. G. Pearson, Mechanism of Inorganic Reaktions S. 578, Wiley & Sons, Inc., New York/London/Sidney (1967)

22) J. P. Candlin, K. A. Taylor und D. T. Thomson, Reactions of Transition Metal Complexes, S. 119, Elsevier Publishing Comp., Amsterdam/London/New York 1968

8. Pyrolyse der Tetrazolato-Komplexe

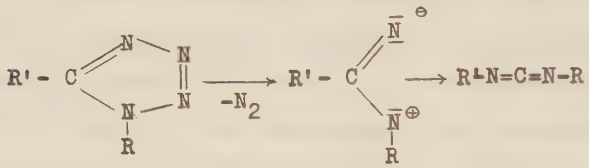
Der Verlauf der thermischen Zersetzung von Tetraphenylarsonium-tetra(1-benzyl-tetrazolato)-aurat(III) wurde durch Messen des gebildeten Stickstoffs (massenspektroskopisch) in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt. Beim Auftragen der entwickelten Stickstoffmenge gegen die Temperatur erhält man bei 150° - 155°C ein deutliches Minimum, das auf die Bildung eines neuen, stabileren Produktes hinweist, welches sich erst bei höherer Temperatur weiter zersetzt. (vergl. Abb. 2)

Abbildung 2



Im IR-Spektrum des teilweise zersetzten Komplexes treten neue Banden bei 2070 und 2180 Wellenzahlen auf, die sich einem Carbodiimid-Komplex (ν_{as}NCN) zuordnen lassen, der sich gemäß (2) bilden kann.

Auch 1.5-disubstituierte Tetrazole selbst liefern unter ähnlichen Bedingungen Carbodiimide [23,24].



Neben Stickstoff werden im Massenspektrum von 5 u.a. auch die Massen 26(CN), 41(CH_3NC), 55 (CH_3-NCN ?) und 57(CH_3N_3) gefunden.

Versuche, durch thermische Stickstoffabspaltung aus Tetrazolyl-Komplexen Carbodiimid-Komplexe rein darzustellen, zeigten keinen Erfolg, da sich die Versuche nur so führen ließen, daß entweder selbst nach sechswöchigem Erhitzen erst 20 % der erforderlichen Stickstoffmenge abgespalten war oder der Tetrazolyl-Komplex sofort völlig zerstört wurde. Auch das Abfangen des sich bildenden Carbodiimids mit Schwefelwasserstoff als Thioharnstoff-Derivat brachte keine brauchbaren Resultate.

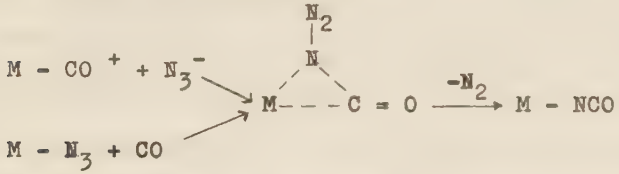
---

23) P. A. Smith und E. Leon, J. Amer. chem. Soc. 80, 4647 (1958)

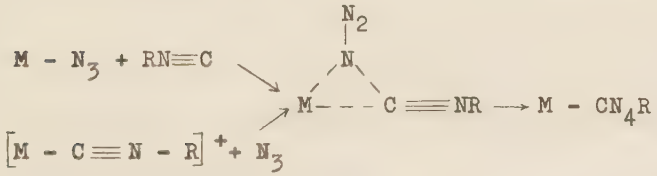
24) R. Huisgen, Angew. Chem. 72, 359 (1960)

9. "Umkehrung" der Reaktion von koordiniertem Azid mit Isonitrilen: Umsetzung von Isonitril-Komplexen mit Azid.

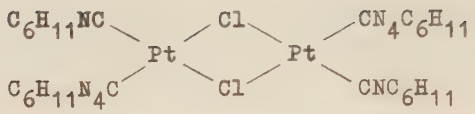
Die Bildung von Isocyanato-Komplexen sowohl aus komplexen Aziden und Kohlenmonoxid wie auch aus Metallcarbonylen und Azid gemäß



legt die Vermutung nahe, daß sich auch die Reaktion von komplexen Aziden mit Isonitrilen "umkehren" läßt; d.h. die Reaktion von genügend reaktiven Isonitril-Komplexen mit Azid sollte einen neuen Weg zu Tetrazolato-Verbindungen eröffnen.



Tatsächlich ergibt die Umsetzung von Dichloro-bis-(cyclohexylisonitril)-platin(II) mit Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol einen tetrazolat-haltigen Komplex mit vermutlich dimerer Struktur.



8

Dieser Reaktionsverlauf wird auch durch die von Treichel und Knebel [25] beschriebene Umsetzung der kationischen Isonitril-Platin-Komplexe $L_2Pt(CNCH_3)_2^{2+}$ ($L = Ph_3P$, $2L = Ph_2P\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}PPh_2$) mit dem Azid-Ion gestützt, die ebenfalls zu σ-gebundene Tetrazolyl-Verbindungen $L_2Pt(CN_4CH_3)_2$ führt. Auch Treichel und Knebel nehmen an, daß zunächst Azid an das Metall addiert wird und anschließend Cyclisierung erfolgt.

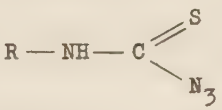
---

25) P. M. Treichel, W. J. Knebel und R. W. Hess, J. Amer. chem. Soc. 93, 5424 (1972)

B) Komplexe mit dem Anion des Mercaptotetrazols als Liganden

1. Der Ligand

1.1 1-substituierte Mercaptotetrazole wurden zuerst von Freund und Paradies im Jahre 1901 dargestellt [26]. Allerdings wurden diese Verbindungen damals noch als Thiocarbaminsäureazide formuliert [27].



Stollé, Henke-Stark (1930) [28] und Lieber (1956) [29] fanden bessere Darstellungsmethoden und identifizierten diese Substanzen als 1-substituierte Mercaptotetrazole.

Ihre Darstellung erfolgt durch Cycloaddition des Azidions an das entsprechende Isothiocyanat. Hierbei stehen zwei Reaktionswege offen.

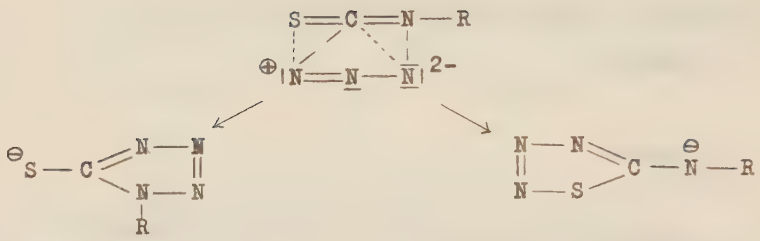
---

26) M. Freund und Th. Paradies, Chem. Ber. 34, 3120 (1901)

27) Damals wurde auch z.B. das Cycloaddukt von CS_2 mit dem Azidion als Dithioazidocarbonat aufgefaßt.

28) R. Stollé und Fr. Henke-Stark, J. prakt. Chem. 232, 261 (1930)

29) E. Lieber und J. Ramachandran, Can. J. Chem. 37, 105 (1959)



9 10

Mit Natriumazid entsteht im wäßriger oder äthanolischer Lösung das Mercaptotetrazol 9, während sich Stickstoffwasserstoffsäure unter Bildung des 1.2.3.4-Thiatriazols 10 an die CS-Doppelbindung addiert [29].

1.2 1-substituierte Mercaptotetrazole stellen mittelstarke Säuren dar (der pK_a für 1-Methyl-5-mercaptotetrazol beträgt 3.3) [30].
Sie bilden schwerlösliche Silbersalze und lassen sich zu Disulfiden oxidieren [28].

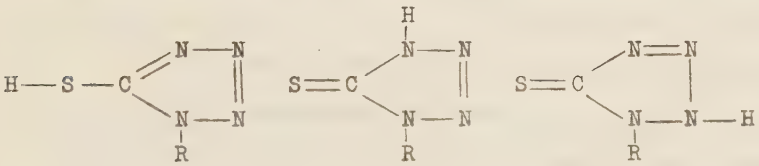
$$2\ HSCN_4R \xrightarrow{H_2O_2} RN_4CS\text{-}SCN_4R$$

Nach diesen Eigenschaften lassen sich die Anionen der Mercaptotetrazole den Pseudohologeniden an die Seite stellen.

---

30) R. Huisgen, Proc. chem. Soc. (London), 357 (1961)

1.3 Mercaptotetrazole können in drei Tautomeren auftreten,



11 12 13

wobei 11 das Mercaptotetrazol darstellt, während 12 und 13 als Tetrazolinthionderivate aufzufassen sind.

Das Vorliegen von Tautomeren wird durch die IR-Spektren der freien Liganden mit R = CH_3, C_6H_5 gestützt, die unter anderem folgende IR-Absorptionen in cm^{-1} zeigen

Tab.3. IR-Absorptionen von Mercaptotetrazolen (cm^{-1}, fest in KBr)

R	ν N-H	ν N-H	ν S-H	ν C=S
CH_3	3058	2907	2793	1351
C_6H_5	3030	2899	2747	1366

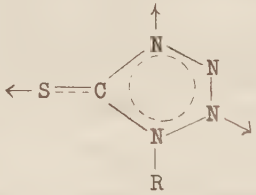
Die beiden Banden bei 2793 bzw. 2747 cm^{-1} könnten einer ν S-H Schwingung zugeordnet werden, obwohl ν S-H Schwingungen im allgemeinen nicht oberhalb 2600 cm^{-1} absorbieren [31].

---

31) Advances in Heterocyclic Chemistry 3, 270 (1964)

Die Verschiebung nach höheren Wellenzahlen dürfte durch den stark elektronenziehenden Tetrazolrest hervorgerufen werden.
Die Banden bei 1351 bzw. 1366 cm^{-1} werden nach Lieber [32] der C=S Schwingung zugeordnet. In dem eigentlichen Liganden, dem Anion Tetrazolylmercaptid fehlen wie erwartet diese Banden. Auch Banden des 1-Methyl-mercaptotetrazols bei 1040 und 792 cm^{-1}, die möglicherweise auch C=S Charakter besitzen sind im Anion verschwunden.

Bei den 1-substituierten Tetrazolylmercaptiden handelt es sich also um ambivalente Liganden mit drei potentiellen Koordinationszentren, am Schwefel-, Stickstoff-2- und Stickstoff-4-atom,



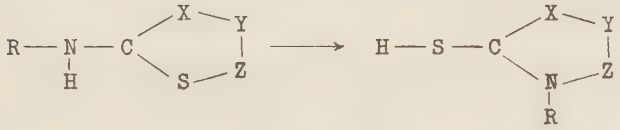
wobei dem Schwefel aufgrund seiner größeren Nucleophilie ein gewisser Vorrang einzuräumen wäre. Aufgrund der stark elektronenziehenden Wirkung des Tetrazolyl-Restes läßt sich das Tetrazolylmercaptid mit Pentafluorothiophenolat vergleichen, das eine Vielzahl von Komplexen bildet, in denen es als einzähliger Ligand

---

32) E. Lieber, C. N. R. Rao, C. N. Pillai, J. Ramachandran und R. D. Hites, Can. J. Chem. 36, 801 (1958)

auftritt [33]. Eine weitere Isomeriemöglichkeit besteht in der Umlagerung des Mercaptotetrazols in ein 5-Amino-1.2.3.4-thiatriazol.

Die Umlagerung des 5-Amino-1.2.3.4-thiatriazols unter Basenkatalyse [34] ist ein Beispiel für die bekannte Umlagerung eines Schwefel als Ringatom enthaltenden Heterocyclus in ein Mercaptoderivat [35].



Eine Umkehrung dieser Umlagerung, also die Umwandlung des Mercaptotetrazols in das Thiatriazol unter katalytischer Wirkung des Zentralatoms ist von vorneherein nicht auszuschließen.

---

33) W. Beck, K. Stetter, S. Tadros und K. Schwarzhans, Chem. Ber. 100, 3944 (1967)
R. S. Nyholm, J. F. Skinner und M. H. B. Stiddard, J. chem. Soc. (London) Sect. A, 38 (1968)

34) E. Lieber, C. N. Pillai, R. D. Hites, Can. J. Chem. 35, 832 (1957)

35) L.L. Bambas, The Chemistry of Heterocyclic Compounds 4, S. 42, Interscience Publishers, Inc., New York/London

2. Darstellung der Tetrazolyl-mercapto-Komplexe mit Metall-Schwefel-Bindung

2.1 In wäßriger Lösung

2.1.1 Homogene Komplexe von Quecksilber(II) und Gold(I)

Quecksilber(II)-nitrat bzw. Kaliumtetrachloroaurat(III) werden in wäßriger Lösung mit einem großen Überschuß an freiem Liganden unter Zusatz von tert. Butylamin umgesetzt.
Die Base Butylamin dient zur Freisetzung des Tetrazolyl-mercaptid-Anions.

$$Hg^{2+} + 4\ HSCN_4CH_3 + 4\ BuNH_2 \longrightarrow Hg(SCN_4CH_3)_4^{2-} + 4\ BuNH_3^+ \quad (10)$$

Nach dieser Methode ist nur der 1-Methyl-tetrazolyl-mercapto-Komplex von Quecksilber(II) zugänglich, während mit 1-Phenyl-mercapto-tetrazol keine völlige Substitution gelingt (vergl. Abschnitt B 2.2.1.2).

Im Falle des Tetrachloroaurat(III) tritt neben der Substitution von Chlorid durch das Mercaptidion Reduktion zur Gold(I)verbindung ein.

$$AuCl_4^- + x\ SCN_4R^- \longrightarrow Au(SCN_4R)_2^- + 2\ Cl^- + y\ Ox \quad (11)$$

Ox = Oxidationsprodukt des Mercaptotetrazols
R = CH_3, C_6H_5

Das hierbei entstehende wasserunlösliche Oxidationsprodukt ist nicht mit dem zu erwartenden Di-tetrazolyldisulfid identisch.

Die gebildeten anionischen Komplexe werden als wasserunlösliche Tetraphenylarsoniumsalze aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

2.1.2 Triphenylphosphinhaltige Komplexe von Palladium(II) und Platin(II)

Die Bis(tetrazolyl-mercapto)-bis(triphenylphosphin)-Komplexe von Palladium und Platin werden durch Substitution mit Triphenylphosphin aus den entsprechenden homogenen Tetrazolylmercapto-Komplexen dargestellt.

$$\left[M(SCN_4CH_3)_4\right]^{2-} + 2\ Ph_3P \xrightarrow[-2\ SCN_4CH_3]{H_2O/EtOH} (Ph_3P)_2M(SCN_4CH_3)_2 \quad (12)$$

M = Pd, Pt

2.2 In Methylenchlorid

2.2.1 In homogener Reaktion

2.2.1.1 Homogene Komplexe von Gold(III)

Während im wäßriger Lösung Reduktion von Gold(III) zu Gold(I) durch das Tetrazolylmercaptidion erfolgt, kann in Methylenchlorid Substitution von Chlorid im Tetrachloroaurat durch Mercaptotetrazol erreicht werden, die nicht von Reduktion begleitet ist.
Hierzu wird Tetraphenylarsonium-tetrachloroaurat(III) mit geringem Überschuß von Mercaptotetrazol in trockenem Methylenchlorid umgesetzt.
Die sich bei der Reaktion bildende Salzsäure wird durch Zusatz von tert. Butylamin als Butylammoniumchlorid [36], das in Methylenchlorid nur begrenzt löslich ist, aus dem Gleichgewicht entfernt.

$$AsPh_4(AuCl_4) + 4\ HSCN_4R + 4\ BuNH_2 \xrightarrow{CH_2Cl_2} AsPh_4[Au(SCN_4R)_4] + 4\ BuNH_3Cl \qquad (13)$$

$R = CH_3,\ C_6H_5$

Rotes Tetraphenylarsonium-tetra(1-methyl-tetrazolyl-mercapto)-aurat(III) kann durch Ausfällen mit Äther aus dem Reaktionsgemisch leicht isoliert werden.

---

[36] Durch IR-Spektrum und Mischschmelzpunkt charakterisiert.

Im Gegensatz hierzu tritt bei der homologen, ebenfalls roten, 1-phenylsubstituierten Verbindung während des Auskristallisierens Farbaufhellung unter teilweiser Reduktion zum Gold(I)-Komplex ein, so daß kein einheitliches Produkt erhalten werden kann.

2.2.1.2 Triphenylphosphinhaltige Komplexe von Gold(I) und Quecksilber(II): $Ph_3PAuSCN_4R$; $(Ph_3P)_2HgSCN_4CH_3$

Während von Gold(I) nach Methode 2.2.1.1 sowohl das methyl- wie das phenylsubstituierte Derivat erhalten wird, ist von Quecksilber(II) nach diesem Verfahren nur die methylsubstituierte Verbindung zugänglich. Allgemein ist 1-Methyl-mercapto-tetrazol ein besserer Komplexbildner als 1-Phenyl-mercapto-tetrazol.
Dies steht möglicherweise mit dem größeren elektronenziehenden Effekt des Phenylrestes gegenüber der Methylgruppe und damit der größeren Säurestärke der Phenylverbindung in Zusammenhang. Auch sterische Gründe können dafür verantwortlich sein.

2.2.1.3 Tributylphosphinhaltige Komplexe von Palladium und Platin(II): $(Ph_3P)_2M(SCN_4C_6H_5)_2$; M = Pd, Pt

Die Komplexe sind ebenfalls nach Verfahren 2.2.1.1 darstellbar.

2.2.1.4 Homogene anionische 1-methylsubstituierte Komplexe von Palladium(II) und Platin(II):

$(AsPh_4)_2\left[M(SCN_4CH_3)_4\right]$; M = Pd, Pt

Bei der Darstellung dieser Verbindungen nach Methode 2.2.1.1, insbesondere des Platin(II)-Komplexes, ist darauf zu achten, daß weniger als die nach Gleichung (13) notwendige Menge Butylamin eingesetzt wird. Jeder Basenüberschuß ist zu vermeiden, da anderenfalls Isomerisierung eintritt (vergl. Abschnitt B 5).

2.2.2 In heterogener Reaktion

2.2.2.1 Triphenylphosphinkomplexe von Kupfer(I), Silber(I), Bis(1-phenyl-tetrazolyl-mercapto)-bis-(triphenylphosphin)-quecksilber(II) und Tetra(1-phenyl-tetrazolyl-mercapto)-platinat(II)

Diese Verbindungen bilden sich in heterogener Reaktion aus der Lösung der entsprechenden Chlorokomplexe in Methylenchlorid bei Raumtemperatur mit einem kleinen Überschuß des festen Kaliummercaptids.
Das sich bildende, in Methylenchlorid schwerlösliche Kaliumchlorid, verschiebt das Reaktionsgleichgewicht ganz auf die Seite der Reaktionsprodukte. Die Substitutionsgeschwindigkeit ist für eine heterogene Reaktion erstaunlich groß, schon nach wenigen Sekunden

tritt unter obigen Reaktionsbedingungen Farbänderung einer Lösung von Tetrachloroplatinat auf.

$$(Ph_3P)_mMCl_n + n\ KSCN_4R \xrightarrow{CH_2Cl_2} (Ph_3P)_mM(SCN_4R)_n + n\ KCl \quad (14)$$

$$(AsPh_4)_2PtCl_4 + 4\ KSCN_4Ph \xrightarrow{CH_2Cl_2} (AsPh_4)_2\left[Pt(SCN_4Ph)_4\right] + 4KCl \quad (15)$$

M = Cu(I), Ag(I), Hg(II) R = CH_3, C_6H_5

M = Cu(I), Ag(I), m=n=1; M = Hg(II), m=n=2

2.3 Durch Zusammenschmelzen

2.3.1 Bis(tetraphenylarsonium)-bis(1-methyl-tetrazolyl-mercapto)-dichloro-kobaltat(II)

Kobalt(II)-Komplexe mit Mercaptid-Liganden sind aufgrund ihrer hohen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit in Lösung schwer darstellbar.[37, 38, 39]
So tritt zwischen Kobalt(II)ionen und Mercaptotetrazolen sowie ihren Salzen in Wasser keine sichtbare Reaktion ein.

Versuche in organischen Lösungsmitteln mit Hilfe der Silber(I)- oder Thallium(I)salze der Mercaptotetrazole [39] Substitution im Tetrachlorokobaltat(II) zu erzwingen

---

37) W. Beck und K. Stetter, Inorg. Nuclear Chem. Letters 2, 383 (1966)

38) W. Beck, W. P. Fehlhammer, K. Stetter und S. Tadros, Chem. Ber. 100, 3955 (1967)

39) L. R. Hollebone und R. S. Nyholm, J. chem. Soc. (A), 333 (1971)

$$(AsPh_4)_2CoCl_4 + TlSCN_4CH_3 \longrightarrow (AsPh_4)_2\left[Co(SCN_4CH_3)_4\right] + 4\ TlCl \quad (16)$$

führen unter nicht vollständiger Reaktion zu stickstoffhaltigen nicht stöchiometrischen Gemischen.

Methode 2.2 ist nicht anwendbar, da mit tert. Butylamin Amin-Komplexe gebildet werden.
Auch der Ersatz von Butylamin durch die sehr sperrige und damit nicht mehr nucleophile Base Brucin liefert keine reinen Produkte.

Hingegen kann durch Zusammenschmelzen des Tetraphenylarsoniumsalzes von Tetrachlorokobaltat(II) mit überschüssigem 1-Methyl-mercapto-tetrazol bei 80° und unter Abpumpen der sich bildenden Salzsäure der teilweise substituierte Komplex Bis(1-methyl-tetrazolyl-mercapto)-dichloro-kobaltat(II) dargestellt werden.

$$\left[CoCl_4\right]^{2-} + 4\ HSCN_4CH_3 \xrightarrow[\text{Vakuum}]{T} \left[Co(SCN_4CH_3)_2Cl_2\right]^{2-} + 2\ HCl \quad (17)$$

Dieser türkis-farbene Komplex ist in festem Zustand unter Stickstoff stabil; Lösungen (z.B.in CH_2Cl_2) zersetzen sich bei Luftzutritt rasch.
In einer Schmelze von $(AsPh_4)_2PtCl_4$ und 1-Methyl-mercaptotetrazol kann Bis(tetraphenylarsonium)-tetra(1-methyl-tetrazolyl-mercapto)-platinat(II) erhalten werden.

3. Eigenschaften der Komplexe

Die gut kristallisierten Verbindungen sind mit Ausnahme des Kobaltkomplexes an der Luft stabil und werden selbst durch Kochen mit konzentrierter Kalilauge nicht zersetzt.
Lediglich Tetra(1-methyl-tetrazolyl-mercapto)-aurat(III) wird unter diesen Bedingungen vom Mercaptoliganden zum Aurat(I) reduziert.
Durch konzentrierte Salzsäure werden homogene Komplexe in die entsprechenden Chlorokomplexe übergeführt, während triphenylphosphinhaltige nicht angegriffen werden.

Die homogenen 1-substituierten Tetrazolylmercaptokomplexe lösen sich gut in Methylenchlorid und Chloroform und mäßig in Aceton.
Sie sind unlöslich in Wasser, Tetrahydrofuran, Äther und Petroläther.
Triphenylphosphinhaltige Komplexe zeigen im allgemeinen mit Ausnahme der polymeren Triphenylphosphin-methyl-tetrazolyl-mercapto-Komplexe von Platin(II), Palladium(II) und Silber(I) ein ähnliches Lösungsverhalten. Sie sind auch in Benzol mäßig löslich.

Die Schmelzpunkte der Verbindungen liegen in der Regel höher als die der freien Liganden, wobei homogene Komplexe niedriger als triphenylphosphinhaltige schmelzen.

Die Farben der Verbindungen sind die gleichen, die auch bei anderen entsprechenden Mercaptokomplexen auftreten [38, 40].

---

40) W. Beck und S. Tadros, Anorg. Allg. Chem. 375, 231 (1970)

4. Struktur der Komplexe

4.1 Homogene Komplexe von Gold(III), Palladium(II) und Platin(II)

4.1.1 Leitfähigkeitsmessungen

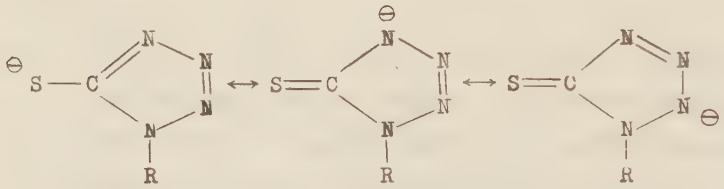
Leitfähigkeitsmessungen in Aceton weisen die Tetraphenylarsonium-tetra(1-methyl-tetrazolyl-mercapto)-metallate von Gold(III), Palladium(II) und Platin(II) als zwei- bzw. dreiionige Salze aus (vergl. Tab.4.).

Tab.4. Leitfähigkeit von Tetraphenylarsoniumsalzen verschiedener Tetrazolyl-mercapto-metallate (in Aceton, Ω^{-1} cm^2 Mol^{-1})

$AsPh_4\left[Au(SCN_4CH_3)_4\right]$	98,2
$(AsPh_4)_2\left[Pd(SCN_4CH_3)_4\right]$	181,8
$(AsPh_4)_2\left[Pt(SCN_4CH_3)_4\right]$	171,2
$(AsPh_4)_2\left[Pt(SCN_4Ph)_4\right]$	167,5

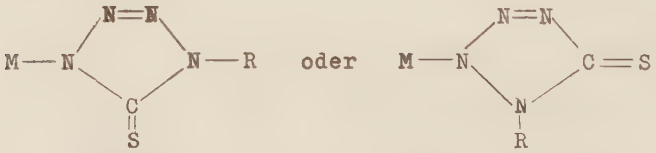
4.1.2 Bindungsverhältnisse

Die Anionen von 1-substituierten Mercaptotetrazolen verfügen über drei Koordinationszentren (vergl. Abschnitt B 1.3).



Koordination kann also über das Schwefel-, Stickstoff-2- und Stickstoff-4-atom erfolgen.
Da die IR-Spektren der Komplexe im Bereich von 4000 - 700 cm^{-1} nahezu deckungsgleich sind, darf angenommen werden, daß der Ligand in allen Verbindungen über das gleiche Atom koordiniert. Es ist also zu entscheiden, welches der drei möglichen Atome in Frage kommt.

Bei Koordination über ein Ringstickstoffatom



liegt im Liganden eine Kohlenstoff-Schwefel-Doppelbindung vor, die im IR-Spektrum als ν C=S-Schwingung bei 1100 - 1400 cm^{-1} auftreten sollte [32].

Ferner ist nach Lieber [32] eine N-C=S Schwingung bei 1498 cm^{-1} zu erwarten.
Beide Absorptionen werden in den IR-Spektren der Mercaptotetrazole gefunden.

Tab.5. IR-Absorptionen von CS-Schwingungen in Mercaptotetrazolen (cm^{-1})

	ν N-C=S	ν C=S
$HSCN_4CH_3$	1508	1355
$HSCN_4C_6H_5$	1490	1366

4.1.2.1 Die Infrarotspektren der homogenen Tetrazolylmercapto-Komplexe von Palladium(II), Platin(II) und Gold(III)

Die ν C=S Schwingung

Da möglicherweise die Komplexe nur in der schwefelgebundenen Form auskristallisieren und die Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen S- und N-gebundener Form nur in Lösung erfolgen kann, wurden außerdem die IR-Spektren der gelösten Verbindungen im Bereich von 1600 bis 1100 cm^{-1} in Methylenchlorid aufgenommen.

Tab.6. IR-Spektren der Tetrazolyl-mercapto-Komplexe (cm^{-1})

fest in KBr					
$HSCN_4CH_3$	1305m-st	1332m	1355st		1380m
$AsPh_4Au(SCN_4CH_3)_4$	1308s	1335s		1370m	1380m-st
$(AsPh_4)_2Pd(SCN_4CH_3)_4$	1306s	1337s		1372sch	1375m
$(AsPh_4)_2Pt(SCN_4CH_3)_4$	1303s	1338s		1370m	1375sch
$AsPh_4Au(CN_4CH_3)_4$	1312s	1338s		1370m	1387s-m
in Lösung (CH_2Cl_2)					
$HSCN_4CH_3$	1300m	1340sch	1346st		1385m
$AsPh_4Au(SCN_4CH_3)_4$	1307sch	1336s		1376m	1387m
$(AsPh_4)_2Pd(SCN_4CH_3)_4$	1306sch	1335s		1370m	1382s-m
$(AsPh_4)_2Pt(SCN_4CH_3)_4$	1308sch	1366s		1370m	1385s-m

Wie Tabelle 6 zeigt, liegen keine Unterschiede in den Absorptionen der fest oder in Lösung aufgenommenen Spektren der Komplexe vor.

Die im freien Liganden bei 1350 cm^{-1} auftretende starke ν C=S Schwingung fehlt in den Spektren der Komplexe. Die bei 1370 cm^{-1} in den Komplexspektren erscheinende mittelstarke Absorption kann nicht einer ν C=S Schwingung zugeordnet werden, da sie im Spektrum von Tetraphenylarsonium-tetra(1-methyl-tetrazolato)-aurat(III), in dem zweifellos keine C=S Doppelbindung enthalten sein kann, ebenfalls auftritt (siehe Tabelle 6).

Die ν N-C=S Schwingung

1-substituierte Mercaptotetrazole zeigen als Festsubstanz in KBr aufgenommen bei 1500 cm^{-1} eine starke Absorption im IR-Spektrum. Diese Bande wird nach Lieber [32] einer ν N-C=S Schwingung zugeordnet.
Das Lösungsspektrum des 1-Methyl-mercapto-tetrazols läßt bei 1510 cm^{-1} eine starke Absorption erkennen, die bei 1490 cm^{-1} eine deutlich erkennbare Schulter aufweist.
Die Bande bei 1510 cm^{-1} fehlt völlig in den IR-Spektren der homogenen Komplexe von Gold(III), Palladium(II) und Platin(II). Es tritt lediglich in allen diesen Verbindungen eine mittelstarke Absorption bei 1480 cm^{-1} auf, die auch im 1-Methyl-tetrazolato-aurat(III) gefunden wird und die im IR-Spektrum des freien Liganden als Schulter erscheint und einer Ringschwingung zuzuschreiben ist.

Tab.7. IR-Absorptionen von Tetrazolyl-mercapto-Komplexen (cm^{-1})

$HSCN_4CH_3$	d)	1510 st	1490 sch
$AsPh_4Au(SCN_4CH_3)_4$	e)		1479/1470 m
$(AsPh_4)_2Pd(SCN_4CH_3)_4$	e)		1480 m
$(AsPh_4)_2Pt(SCN_4CH_3)_4$	e)		1480 m
$AsPh_4Au(CN_4CH_3)_4$	e)		1480/1470 m

d) in Methylenchlorid

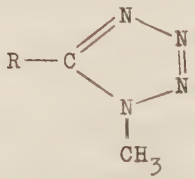
e) fest in Kaliumbromid aufgenommen

Die IR-Spektren lassen somit keine Bindungsisomerie (Bindung über Schwefel oder Ringstickstoff) erkennen. Wie am Beispiel der homogenen Komplexe von Gold(III), Palladium(II) und Platin(II) deutlich wird, bevorzugt der Ligand Mercaptotetrazol Koordination über Schwefel. Abweichungen hiervon lassen die IR-Spektren aller anderen dargestellten Tetrazolyl-mercapto-Komplexe ebenfalls nicht erkennen.

4.1.2.2 Die ^{1}H-NMR-Spektren der homogenen 1-Methyltetrazolyl-mercapto-Komplexe von Gold(III), Palladium(II) und Platin(II).

Die Methylprotonen der in Chloroform gelösten Komplexe erzeugen im ^{1}H-NMR-Spektrum ein Signal bei 6 τ. Die gleiche chemische Verschiebung zeigen andere 1-methylsubstituierte Tetrazole und zwar weitgehend unabhängig von der Natur des Restes R am C-5-Ringatom [10, 13].

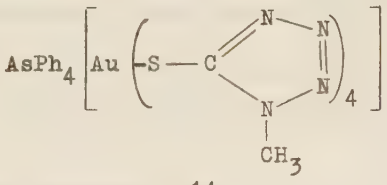
Tab.8. τ-Werte der Methylprotonensignale verschiedener 1-Methyltetrazole (TMS als externer Standard)



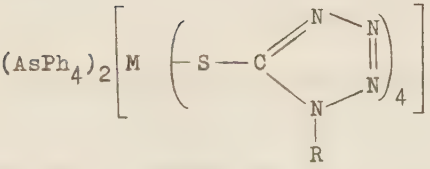
R	H	CH_3	NH_2	$NHCH_3$	CH_3CONH	SH
τ CH_3	6,24	5,98	6,18	6,24	5,79	6,03

Lediglich die Platin(II)verbindung ergibt noch ein zweites Signal bei 7,77 τ, das von einem Isomeren herrührt (vergl. Abschnitt B 5).

In den homogenen Komplexen von Gold(III), Palladium(II) und Platin(II) ist daher eine quadratisch, planare Umgebung des Zentralmetalls von vier S-Atomen anzunehmen, wobei die heterozyclischen Ringe aus sterischen Gründen nahezu senkrecht zur Metall-S_4-Ebene stehen sollten. Ähnlich wie im Tetra(1-methyl-tetrazolato)-aurat(III) (vergl. Abb. 1) sollten benachbarte 1-Ring-substituenten anti-ständig sein.



14



M = Pd, R = CH_3 15 M = Pt, R = CH_3 16 M = Pt, R = C_6H_5 17

Isomere dieser Komplexe werden in Abschnitt B 5 behandelt.

4.2 Triphenylphosphinhaltige Komplexe von Kupfer(I) und Silber(I).

Diese Verbindungen haben die stöchiometrische Zusammensetzung

$(Ph_3PMS\text{-}CN_4R)_2$

M = Cu	M = Cu	M = Ag	M = Ag
R = CH_3 18	R = C_6H_5 19	R = CH_3 20	R = C_6H_5 21

Molekulargewichtsbestimmungen, die sich beim unlöslichen, offenbar polymeren 1-Methyl-tetrazolyl-mercapto-triphenylphosphin-silber(I) nicht durchführen lassen, ergeben für die übrigen Verbindungen eine dimere Struktur.

L = Tetrazolylmercaptid
M = Cu(I), Ag(I)

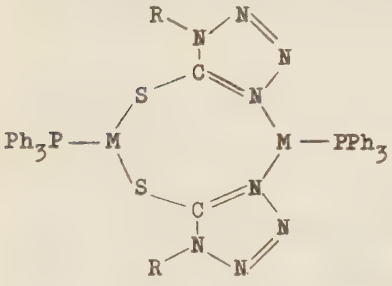
Die endlichen Dipolmomente der Verbindungen

Tab.9. Dipolmomente einiger Tetrazolyl-mercapto-Komplexe von Kupfer und Silber (D)

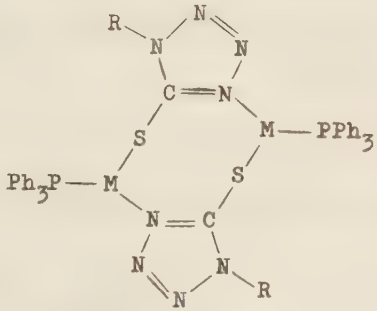
18	2,45
19	5,08
21	3,82

zeigen, daß diese Komplexe kein Symmetriezentrum besitzen (vergl. Tab.9.).

Zieht man ferner das Signal der Methylprotonen des dimeren 1-Methyl-tetrazolyl-mercapto-triphenylphosphin-kupfer(I) im ^{1}H-NMR-Spektrum bei 7,15 τ in Betracht, so ist eine Verbrückung über Schwefel und ein Stickstoffatom der Heterocyclen wahrscheinlich,

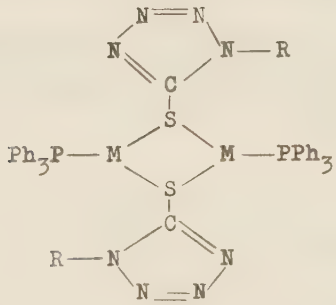


22



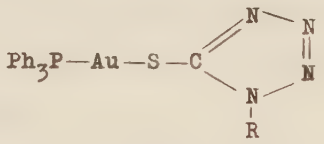
23

da bei ausschließlicher Verbrückung über Schwefel



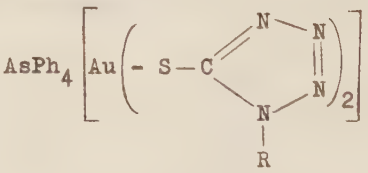
ein τ-Wert von 6 wie für alle 5-substituierten 1-Methyl-tetrazole und auch Tetrazolyl-mercapto-Komplexe zu erwarten wäre.
Ob die Struktur 22 oder die symetrische Struktur 23 vorliegt, kann aufgrund der vorhandenen Daten nicht eindeutig entschieden werden, da bei entsprechender Verzerrung der Struktur 23 auch ein Dipolmoment in der Größenordnung der beobachteten Werte auftreten kann.

4.3 Komplexe des Golds(I)



R = CH_3 24
R = C_6H_5 25

Die nach Molekulargewichtsbestimmungen monomeren triphenylphosphinhaltigen Komplexe, sowie die anionischen Komplexe



R = CH_3 26
R = C_6H_5 27

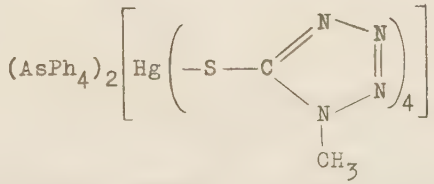
dürften wie alle Gold(I)komplexe linear gebaut sein.

Leitfähigkeitsmessungen von 26 und 27 in Aceton bestätigen das Vorliegen von zweiionigen Salzen (26: 94,7, 27: 85,3 Ω^{-1} cm^2 Mol^{-1}).
Die Lage der Signale der Methylprotonen (26: 6,0 τ, 24: 6,0 τ), wie auch die IR-Spektren der Komplexe lassen wieder auf Metall-Schwefel-Bindung schließen.

4.4 Komplexe des Quecksilbers(II)

Auch in 28, 29 und 30 liegt, wie das Fehlen der νC=S Schwingung in den IR-Spektren und die Lage der Methylprotonensignale für 28 (6,2 τ) und 29 (6,3 τ) in Deuterochloroform zeigt, Bindung des Liganden über Schwefel an das Metall vor.

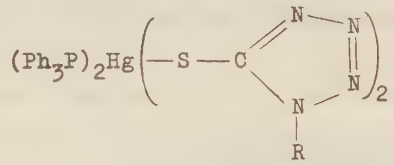
Da Quecksilber(II) in seinen Komplexen tetraedrische Umgebung bevorzugt, kann diese Struktur für die hier beschriebenen Verbindungen ebenfalls angenommen werden. Die Leitfähigkeit für das Bis-tetraphenylarsonium-tetra(1-methyl-tetrazolyl-mercapto)-mercurat(II)



28

von 189,75 (Ω^{-1} cm^2 Mol^{-1}) in Aceton spricht für dreiionigen Aufbau dieses Salzes.

Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, daß Bis(1-methyl-tetrazolyl-mercapto)-bis(triphenylphosphin)-quecksilber(II) und Bis(1-phenyl-tetrazolyl-mercapto)-bis-(triphenylphosphin)-quecksilber(II)

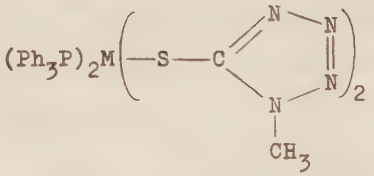


R = CH_3 29
R = C_6H_5 30

in Lösung monomer vorliegen.

4.5 Phosphinhaltige Komplexe von Palladium(II) und Platin(II)

Die Triphenylphosphin-Komplexe der Zusammensetzung

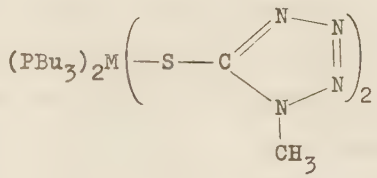


M = Pd 31
M = Pt 32

lösen sich ausschließlich in heißem Dimethylsulfoxid, wobei Farbänderung erfolgt, und sind möglicherweise polymer gebaut.

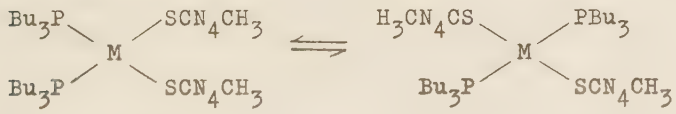
Verbindungen der gleichen Zusammensetzung entstehen durch Cycloaddition von organischen Isothiocyanaten an die Azidgruppe in den Komplexen $(PPh_3)_2M(N_3)_2$ M = Pd, Pt. [11]

Im Gegensatz hierzu liegen die planaren Tributylphosphin-Komplexe



M = Pd 33
M = Pt 34

in Lösung [41] monomer vor.
Die Dipolmomente von 3,78 (D) [42] für den Palladium- und 4,28 (D) [42] für den Platinkomplex sprechen für ein Gleichgewicht zwischen der cis- und trans-Form,



M = Pd(II), Pt(II)

das überwiegend auf der Seite des trans-Komplexes liegt.

---

41) in Chloroform

42) in Benzol

Für dieses Gleichgewicht zwischen den beiden geometrischen Isomeren spricht auch die Tatsache, daß identische Produkte erhalten werden, gleichgültig ob bei der Substitution von Chlorid in den Dichlorobis(tributylphosphin)-Komplexen von der cis- oder trans-Form ausgegangen wird.

Die τ-Werte der Methylprotonen von 33 (6,0 τ) und 34 (6,0 τ), sowie die IR-Spektren der Komplexe sprechen wieder für das Vorliegen einer Metall-Schwefel-Bindung.

Tab.10. IR-Spektren der Komplexe mit dem Anion des Mercaptotetrazols als Liganden (cm^{-1}) a)

fest in KBr

14		15 und 35	
3078 ss	722 s	3050 s	477 st
2940 sb	698 m-st	2920 s	468 st
1572 s	688 st	1570 s	463 st
1476/1478 m	679 Sch	1480 m	455 st
1460 s	665 Sch	1455 s	390 Sch
1433 st	610 s	1438 st	358 m
1428 Sch	512/518 s-m	1375 st	348 st
1415 Sch	472 st	1372 Sch	
1402 Sch	458 m	1337 s	
1380 m	455 Sch	1306 s	
1370 s-m	410 s	1260 st	
1335 s	371 s	1210 ss	
1308 s	365 s	1160 m	
1260 m	353 m	1080 m	
1200 s	340 m	994 m	
1180 s		920 ss	
1167 st		845 s	
1160 Sch		800 sb	
1076 m-st		748 sst	
1065 Sch		745 st	
1018 s		722 Sch	
992 m		708 m	
978 s		701 m-st	
920 s		687 st	
847 s		669 Sch	
765 st		612 s	
739 st		510 Sch	

Fortsetzung von Tab.10.

16 und 36		17	
3050 s	698 m	3050 ss	560 ss
2920 s	682 st	2920 ss	471 m
1572 s	665 Sch	1620 s	460 st
1480 m	610 s	1590 s	355 s
1458 s	505 s	1495 m	345 s
1436 st	472 st	1480 s	
1375 Sch	462 st	1440/1432 m	
1370 m	458 s	1366 st	
1334 s	452 s	1310 s	
1303 s	390 s	1290 ss	
1255 m	365 s-m	1252 s	
1210 s	347 st	1204 s	
1179 s		1155 ss	
1162 m		1096 st	
1080/1075 m		1076 st	
1020 s		1062 Sch	
993 m		1035 Sch	
985 Sch		1010 s	
967 s		992 m	
922 s		918 ss	
914 s		767 st	
845 s		755 st	
744 st		686 st	
740/735 st		678 Sch	
701 s		610 ss	

Fortsetzung von Tab.10.

18	19	
3050 s	3050 m	996 s
2920 s	2950 s	910 s
1582 s	2920 s	848 ss
1478 s	1596 m	759 m-st
1433 st	1569 s	741 st
1400 s	1500 st	692 sst
1379 m-st	1478 m	617 s
1365 Sch	1459 s	559 s
1324 ss	1436 st	517 st
1305 ss	1388 Sch	501 m
1280 m-st	1369 st	490 Sch
1166 s-m	1325 s	430 sb
1090 s-m	1300 mb	
1025 s	1285 Sch	
997 s	1228 m	
850 ss	1180 s	
745 st	1154 s	
692 st	1091 st	
615 s	1070 sch	
518 st	1040 s-m	
500 s	1025 s	
491 Sch	1017 s-m	

Fortsetzung von Tab.10.

20	21	
3040 s	3080 m	752 st
2940 s	2940 s	745
1580 s	1597 m	740 st
1480 m-st	1569 s	690 st
1436 st	1500 st	616 s
1380 s-m	1478 m-st	556 m
1360 Sch	1456 s	514 st
1310 s	1434 st	500 st
1284 s	1390 Sch	490 s
1262 s	1360 st	438 s
1170 s	1325 s	420 s
1158 s	1310 m	
1090 m	1294 s	
1065 s	1282 Sch	
1022 s	1268 m	
990 s	1220 m	
850 s	1176 s	
763 st	1152 s	
748 sst	1095 st	
740 Sch	1072 s	
708 Sch	1040 s	
700 sst	1023 s	
614 s	1013 m	
540 s	995 s	
512 Sch	910/903 s	
504 sst	845 s	
493 st	760 st	

Fortsetzung von Tab.10.

24		25	
3045 s	695 sst	3060 ssb	980 s
2925 s	615 s-m	3018 ss	911 s-m
1580 s	536 sst	1592 m	854 ss
1478 m-st	511 sst	1586 s	842 ss
1432 st	496 sst	1500 st	760 m-st
1400 s	442 s	1480 m-st	756 st
1379 m	423 s	1458 s	758/754 m-st
1368 m-st	380 s	1436/1433 st	712 m-st
1329 s-m	332 s-m	1400 m	695/690 st
1309 s-m		1388 m	682 m-st
1262 st		1375 st	615 s
1218 s		1328 s	556 m
1175 Sch		1314 s	540 st
1160 m-st		1304 s	505 m
1100 st		1290 s	498 m-st
1075 s		1270 m	460 s
1065 ss		1228 m-st	442 s
1020 s-m		1180 s	388 s
995 s-m		1156 s	347 m
963 s		1100 st	
921 s		1098 m	
884 s		1073 s	
754 sst		1037 s	
745 sst		1022 s	
712/708 st		1010 s	
699 Sch		996 s-m	

Fortsetzung von Tab.10.

26	27		28
3024 s	3050 s	1070 Sch	3049 s
1502 m	1592 m	1055 Sch	1580 s
1437 st	1585 s	1035 s	1484 m
1407 s	1575 s	1015 s	1466 s
1385 m-st	1500 st	1010 m	1439 st
1374 m-st	1478 m-st	995 st	1417 Sch
1333 s	1453 s	980 s	1366 st
1309 s	1440/1433 st	975 s	1339 s
1276 m	1408 s	914 m	1312 s
1266 st	1400 ss	846 m	1259 st
1243 s	1388 s	838 s	1222 s
1220 s	1370 st	770/762 st	1185 m
1181 s	1368 st	742/738 st	1163 st
1159 st	1332 s	714 s	1082 st
1080 st	1310 s	695 st	1021 s
1023 m	1290 ss	682 st	974 s
996 m-st	1265 st	609 s	926 s
964 s	1232 m	568 m	860 s
755 Sch	1219 m-st		852 s
744 st	1181 m		752 Sch
736 st	1158 s		745 st
719 Sch	1108 ss		699 Sch
701 m-st	1085 m		687 st
687 st	1080 st		

Fortsetzung von Tab.10.

29		30	
3040 s	512 sst	3040 s	994 m
2920 s	498 st	1592 m-st	979 s
1580 s	488 st	1582 m	912 s
1566 s	440 s	1568 s	850 s
1478 m-st	427 s	1499 st	840 s
1432 st		1478 st	830 s
1400 s		1456 s	760 st
1385 m		1436 st	742 st
1371 m-st		1400 s	709 st
1325 st		1380 s	688 st
1304 s		1362 st	612 s-m
1270 m-st		1325 s	555 m
1262 m-st		1309 m	514 st
1215 s		1288 s	496 st
1182 s		1273 s	488 Sch
1162 m-st		1258 m	442/438 s
1135 Sch		1228 Sch	389 s
1095 st		1221 m-st	325 s-m
1020 s-m		1178 s	
995 s		1168 s	
965 s		1152 s	
849 s		1095 st	
741 sst		1085 Sch	
718 s		1070 s	
700 st		1035 s	
688 sst		1022 s	
612 s		1010 m	

Fortsetzung von Tab.10.

31		32	
3030 s	1027 s	3049 s-m	997 s
1588 s	996 m	1588 s	965 s
1572 s	966 s	1572 s	753 Sch
1484 st	957 s	1484 m	746 s
1437 sst	932 s	1437 st	704 sst
1405 s	902 s	1401 s	692 sst
1384 s	855 s	1357 m	
1374 st	840 s	1313 s	
1316 s	755 Sch	1272 m	
1271 st	749 Sch	1222 m	
1222 s	745 sst	1186 s	
1212 s	722 Sch	1163 m	
1163 st	702 sst	1094 m-st	
1097 st	693 sst	1075 s	
1055 st		1027 s	

Fortsetzung von Tab.10.

33		34	
2950 st	904 m-st	2950 st	998 Sch
2920 Sch	890 m	2920 Sch	962 m
2861 m	790 m	2860 m-st	902 m-st
1461 m	774 m	1460 m-st	880 m-st
1452 m	744 s	1455 Sch	792 m
1438 m	720 m	1435 m	774 m
1403 Sch	700 st	1410 m	741 s
1385 s	680 s	1402 Sch	720 m-st
1375 st	660 s	1382 Sch	701 st
1300 s		1370 st	680 s
1264 st		1300 m	662 s
1220 s		1263 sst	
1202 m		1220 m	
1160 m-st		1202 m	
1090 m		1160 st	
1075 s		1092 m-st	
1048 s		1073 m	
1021 s		1047 m	
1005 s		1020 s	
964 m		1005 s	

a) st = stark, m = mittel, s = schwach, b = breit
Sch = Schulter

5. Isomere der Tetrazolyl-mercapto-Komplexe

Bei der Reaktion von 1-Methyl-5-mercaptotetrazol mit Pd(II)- oder Pt(II)-Salzen in wäßriger Lösung entsteht, wie auch aus $(AsPh_4)_2PdCl_4$ und $(AsPh_4)_2PtCl_4$ mit 1-Methyl-5-mercaptotetrazol in Methylenchlorid, ein Komplex der Zusammensetzung $(AsPh_4)_2M(C_2N_4H_3S)_4$ (M = Pd 35; M = Pt 36). Allerdings muß es sich bei diesen aus wäßriger Lösung isolierten Verbindungen um Isomere zu 15 und 16 handeln, da 35 ein Methylprotonensignal bei 7,87τ ergibt, im Gegensatz zu 15, das das Protonensignal bei 6,03τ zeigt. Für 36 werden in Deuterochloroform zwei Signale bei 6,03τ und 7,87τ gefunden. D.h. es liegt hier in Lösung ein Gemisch der Verbindung 16 mit Metall-Schwefel-Bindung mit einem Isomeren vor.

Protonenkernresonanzmessungen in Deuterochloroform ergeben, daß zwischen den Isomeren ein reversibles temperaturabhängiges Gleichgewicht besteht, das bei - 40° ganz auf der Seite der schwefelgebundenen Form liegt.

Diese reversible Isomerisierung läßt sich nur bei den homogenen, planaren Komplexen von Gold(III), Palladium(II) und Platin(II) mit 1-Methyl-tetrazolyl-mercaptid feststellen, nicht dagegen bei phosphin-

haltigen Verbindungen. Das Gleichgewicht ist ferner vom Lösungsmittel und der Konzentration abhängig. In gesättigten Lösungen in Methylenchlorid, Deuterochloroform und Aceton wird mit Ausnahme der Platinverbindung in Deuterochloroform ein Methylprotonensignal erhalten. Auch die Goldverbindung zeigt in Aceton zwei Signale bei 6,03 und 7,87 (vergl. Tab.11.).

Tab.11. τ-Werte der Methylprotonen der homogenen, planaren und isomeren Komplexe

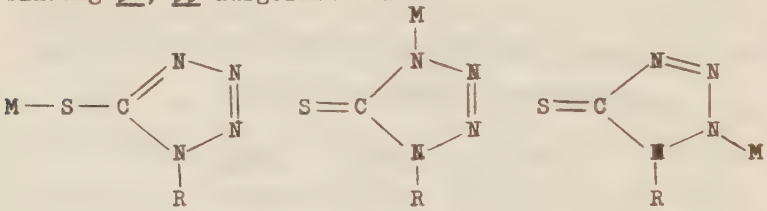
	CH_2Cl_2	$CDCl_3$	$(CD_3)_2CO$
14	5,88	6,03	7,87
16	6,0	6,0;7,77	-
36	6,03	6,0;7,77	7,87
15	6,0	6,0	-
35	6,03	7,78	7,87

Beim Verdünnen der gesättigten Lösung von 14, 16 und 36 in Methylenchlorid und Deuterochloroform nimmt die Intensität des Signals bei 6,03τ ab unter gleichzeitiger Intensitätszunahme des Signals bei 7,87τ .

Hieraus läßt sich ersehen, daß in Methylenchlorid die Komplexe durchwegs als Tetrazolyl-mercapto-Komplexe mit Metall-Schwefel-Bindung vorliegen, während in Aceton nur das andere Isomere auftritt, in Chloroform liegen bei den Platinverbindungen beide Isomere vor.

5.1 Bindungsisomere

Als isomere Formen kommen zunächst Komplexe in Betracht, in denen der Ligand über das Schwefel-, N-4- oder N-2-Atom an das Metallatom gebunden ist (vergl. Abschnitt B 1.3). Diese Komplexe können als Tetrazolylmercapto- 37 oder 5-Thioketo-tetrazolinato-Verbindung 38, 39 aufgefaßt werden.



37 38 39

Die 5-Thioketo-tetrazolinato-Komplexe sollten eine ν C=S Schwingung im Gebiet von 1350 cm^{-1} sowie eine ν N-C=S Schwingung bei 1500 cm^{-1} zeigen [43]; diese Banden werden jedoch im IR-Spektrum der Verbindungen 35 und 36 nicht gefunden, allerdings lassen sich damit nicht die Strukturen 38 und 39 ausschließen, da sich die negative Ladung der anionischen Liganden auch auf das Schwefelatom verteilen kann.

Tatsächlich sind die IR-Spektren der Komplexe und die der freien Anionen sehr ähnlich, und auch die

---

43) Die Zuordnung von ν C=S Schwingungen ist umstritten.

IR-Spektren isomerer Komplexe lassen keine wesentlichen Unterschiede erkennen.

Tab.12. IR-Absorptionen der isomeren Komplexe (cm^{-1})

L [44]	f)		1305m-st	1332m	1355st		1380m
	g)	1510st 1490sch	1300m	1340sch	1346st		1385m
35	f)	1480m	1306s	1337s		1372sch	1375m
	g)		1306sch	1335s		1370m	1382s-m
	h)		1310sch	1338s		1360sch	1388m
36	f)	1480m	1303s	1334s		1370m	1375sch
	g)		1308sch	1336s		1370m	1385s-m
	h)		1308s	1336s		1370m	1383s-m
2 R = CH_3	f)	1480/1470m	1312s	1338s		1370m	1387s-m

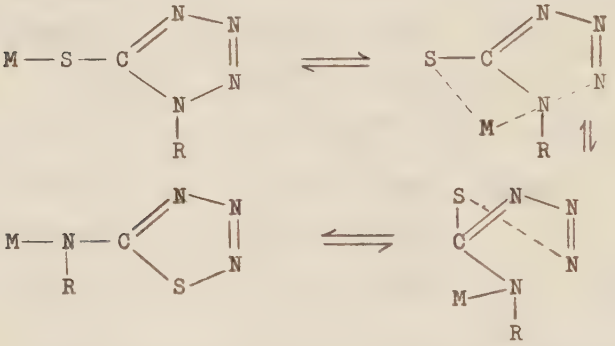
f) fest in KBr; g) in Methylenchlorid; h) in Chloroform

---

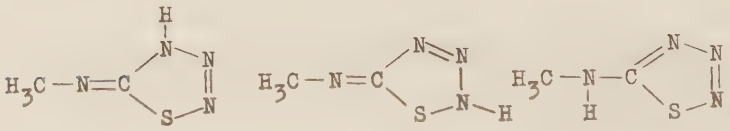
44) L = $HSCN_4CH_3$

5.2 Umlagerung des Tetrazolylmercaptid-Liganden

Eine weitere Isomerisierungsmöglichkeit liegt in der Umlagerung des Tetrazolylmercaptid-Liganden in ein 5-Amido-1.2.3.4-thiatriazol unter katalytischer Wirkung des Komplexzentralatoms (vergl. Abschnitt B 1.3).



IR-spektroskopisch ist es praktisch unmöglich zwischen Thiatriazolyl-5-methyl-amido-Komplexen und Tetrazolylmercapto-Komplexen zu unterscheiden, da die ν C=S Schwingung des freien Mercaptotetrazols wie oben ausgeführt, im Komplex nicht mehr auftritt, sowie die ausgeprägte, breite C=N Schwingung der Tautomeren des freien Thiatriazols



40 41 42

---

45) 5-Methyl-amino-thiatriazol zeigt die Methylprotonensignale bei 7,87 und 6,83 (in CH_2Cl_2).

bei 1580 cm^{-1} durch Koordination über den 5-Amino-stickstoff entfällt.

Außer den C=N und C=S Schwingungen des Tetrazolyl-mercaptid- und Thiatriazolyl-amido-Liganden in den IR-Spektren im Bereich von 4000 bis 400 cm^{-1} sind keine wesentlichen Unterschiede zu erkennen, bis auf zwei Banden bei 800 und 1100 cm^{-1}, die von den Schwingungen des Tetraphenylarsoniumkations, das die isomeren Komplexe begleitet, überdeckt sein können. Durch die Umlagerung des Tetrazolylmercaptid-Liganden in den 1.2.3.4-Thiatriazolyl-5-methylamido-Liganden wird die starke Verschiebung des Methylprotonensignals des Tetrazolylrestes von 6,0 nach 7,87τ plausibel. Die N-Methylprotonen im 1-Methyl-5-methyl-amino-tetrazol, die durchaus mit den Methylprotonen von 42 verglichen werden können [45], zeigen bei 7,15τ in Dimethylsulfoxid Resonan [46]. Zieht man die diamagnetische Abschirmung der Methylprotonen durch das Zentralatom in Betracht, ist ein Wert von 7,87τ für Thiatriazolyl-5-methyl-amido-Komplexe durchaus zu erwarten.

Auch bei Komplexen mit dem Anion des 1-Methyl-hydroxytetrazols lassen sich isomere Verbindungen nachweisen (vergl. Abschnitt C 4.1), die als Bindungsisomere mit N-2 und N-4 gebundenem Ringliganden erkannt werden konnten.

Diese Isomeren unterscheiden sich ebenfalls in der Lage ihrer Methylprotonensignale beträchtlich, so daß eine Umlagerung des Tetrazolylmercaptid-Liganden in den Thiatriazolliganden (vergl. Abschnitt B 5.2) weniger wahrscheinlich ist.

C) Komplexe mit dem Anion des Hydroxytetrazols

1-substituierte Hydroxytetrazole stelle analoge Verbindungen der 1-substituierten Mercaptotetrazole dar.

Es war daher naheliegend diese Verbindungen auf ihre Ligandeneigenschaften zu untersuchen.

1. Der Ligand

Hydroxytetrazole werden aus Mercaptotetrazolen, deren Thiolfunktion zur Sulfonsäuregruppe oxidiert

$$H - S - CN_4R \xrightarrow{MnO_4^-} HO_3SCN_4R$$

und anschließend unter erstaunlich milden Bedingungen zur Hydroxygruppe verseift wird, erhalten.

$$^-O_3SCN_4R \xrightarrow[80°]{OH^-} {}^-OCN_4R$$

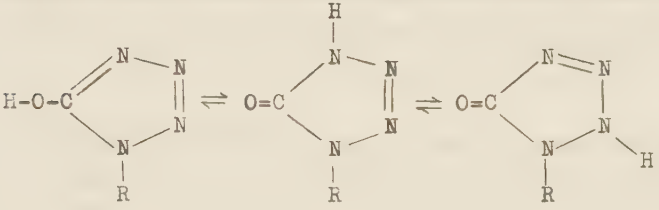
1-substituierte Hydroxytetrazole stellen (soweit sie wasserlöslich sind, was vom Rest R abhängt) schwächere Säuren dar, als die entsprechenden Mercaptotetrazole. So beträgt der pK^a für 1-Methylhydroxytetrazol $10{,}26 \pm 0{,}04$ 47).

---

47) L. D. Hansen und E. J. Bacca, Journal of Heterocyclic Chem. 7, 991 (1970)

46) R.N. Butler, Chem. Comm. (1969), 405

Da sie außerdem schwerlösliche Silbersalze bilden [48], können sie zu den Pseudohalogeniden in Beziehung gebracht werden. Wie für Mercaptotetrazole können auch für Hydroxytetrazole drei Tautomere angenommen werden.



40 41 42

Die beiden untersuchten methyl- bzw. phenylsubstituierten Hydroxytetrazole zeigen in ihren IR-Spektren ähnliche Absorptionen wie andere Verbindungen (Acetylaceton und 2-Hydroxypyrimidin [49]), die in der Keto- und Enolform auftreten.

Tab.13. Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) von Hydroxytetrazolen und den entsprechenden Anionen

	$HOCN_4CH_3$	$^-OCN_4CH_3$	$HOCN_4C_6H_5$	$^-OCN_4C_6H_5$
ν OH,NH	2900st,b	---	3000st,b	---
ν C=O	1680b	1600st	1710b	1620st

Dies spricht für das oben formulierte Enol-Ketogleichgewicht.

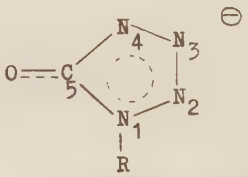
---

48) R. Stollé, Fr. Henke-Stark, J. prakt. Chem. 232, 280 (1930)

49) L. J. Bellamy (1966), 99, 142, 284

In den Anionen der Hydroxytetrazole sind die ν CO Schwingungen wie erwartet nach kleineren Wellenzahlen verschoben, das heißt die negative Ladung verteilt sich unter Aufrichtung der CO Doppelbindung auch auf das Sauerstoffatom.

Die ambivalenten Anionen der 1-substituierten Hydroxytetrazole verfügen also ebenfalls wie die analogen Mercaptotetrazole (vergl. Abschnitt B 1.3) über drei mögliche Koordinationsstellen



am exocyclichen Sauerstoff und den beiden Ringstickstoffatomen 2 und 4.

2. Darstellung der Komplexe

Während in wäßriger Lösung Substitution von Chlorid in Chlorokomplexen durch das Tetrazolylmercaptidion gelingt, vermögen die Anionen der 1-substituierten Hydroxytetrazole unter diesen Bedingungen das Chloridion nicht zu verdrängen.
Nur die Verbindung $AsPh_4\left[Au(OCN_4CH_3)_4\right]$ ist aus Hydroxytetrazol und Tetraphenylarsonium-tetrachloroaurat(III) in Methylenchlorid unter Zusatz von tert. Butylamin zugänglich.

1-substituierte Hydroxytetrazole verfügen also über geringere Komplexbildungsneigung als die analogen Mercaptotetrazole.

Lediglich in heterogener Reaktion zwischen den Kaliumsalzen der Hydroxytetrazole und dem in Methylenchlorid gelöstem Chlorokomplex

$$L_xMCl_y + y\ KOCN_4R \xrightarrow{CH_2Cl_2} L_xM(OCN_4R)_y + y\ KOCN_4R \qquad (18)$$

$R = CH_3,\ C_6H_5$

$L = PPh_3,\ PBu_3$

M = Ag(I)	:	x = 2, y = 1
M = Cu(I)	:	x = 2, y = 1
M = Au(I)	:	x = 1, y = 1
M = Pd,Pt(II)	:	x = 2, y = 2

tritt Bildung von Hydroxytetrazolkomplexen ein, allerdings nur mit phosphinsubstituierten Chlorokomplexen.

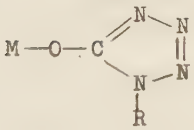
Homogene Hydroxytetrazolkomplexe sind nach den angegebenen Methoden mit Ausnahme des Aurats(III) nicht darstellbar.
Es bilden sich lediglich meist ölige, stickstoffhaltige Substanzen wechselnder Zusammensetzung.

3. Eigenschaften der Komplexe

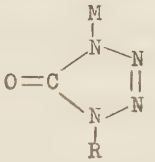
Alle dargestellten Verbindungen sind gegen Luft, Wasser und kalte Natronlauge beständig, dagegen wird ein großer Teil der Komplexe von wäßriger Salzsäure und heißer Natronlauge zersetzt.
Komplexe mit dem methylsubstituierten Hydroxytetrazol als Liganden schmelzen unzersetzt über dem Festpunkt des freien Liganden, während die Phenylverbindungen unter Zersetzung schmelzen.
In Methylenchlorid und Chloroform sind die beschriebenen Hydroxytetrazolkomplexe gut, in Aceton und Benzol nur mäßig löslich, dagegen in Wasser, Äther und Petroläther unlöslich.

4. Struktur der Komplexe

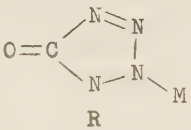
Für die Komplexe kommen grundsätzlich 3 isomere Strukturen in Betracht



43



44



45

4.1 Bindungsverhältnisse

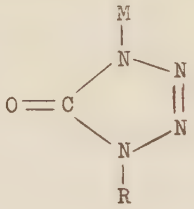
Ein Vergleich der IR-Spektren der freien Liganden mit den Spektren der Komplexe ergibt wie erwartet das Fehlen der breiten Absorption bei 3000 cm^{-1} (νO-H und νN-H) in den Komplexspektren.

Die ν CO Schwingung in den Komplexen tritt bei höheren Wellenzahlen wie in den Kaliumsalzen der Liganden auf. Damit erscheint gesichert, daß in den Komplexen der Ligand als Ketotetrazolin vorliegt.

Die Frage, ob das Metall an das N-2- oder N-4-atom gebunden ist, kann IR-spektroskopisch nicht beantwortet werden.

Sterische Gründe sprechen für eine Koordination über Ringstickstoff-4, da der Rest R am Stickstoff-1 sicher größeren Raumbedarf hat als der Carbonylsauerstoff.

Der Ligand dürfte demnach im Komplex als 5-Keto-Δ^2-tetrazolin vorliegen.



M = Zentralatom

Außerdem sollte bei einer Bindung über das N-2-atom das Signal der Methylprotonen im H^1-NMR-Spektrum (vergl. Tab.14.) aufgrund stärkerer Abschirmung durch das Metall nach höherem Feld im Vergleich zum freien Hydroxytetrazol verschoben sein.

Tab.14. τ-Werte der Methylprotonen in Komplexen mit 1-Methyl-5-keto-tetrazolinato als Ligand in Deuterochloroform

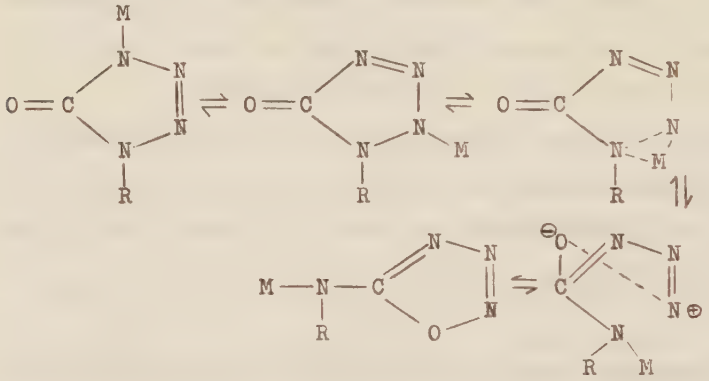
	M-N-4	M-N-2
49, 50	6,6	7,89
48	6,8	
46	6,8	
47	6,5	
51	6,5	7,89

Das Aurat(III) 51 und der Silberkomplex 49 zeigen zusätzlich zum Signal bei 6,5τ einen weiteren Peak bei 7,8τ .
Die Intensität dieser Absorptionen ist konzentrationsabhängig.
In gesättigter Lösung in Chloroform wird nur das dem freien Liganden entsprechende Signal bei 6,5τ gemessen, während mit steigender Verdünnung das Signal bei 7,8τ auftritt und relativ an Intensität gewinnt.
Beide Verbindungen zeigen also in der Protonenresonanz ein ähnliches Verhalten wie die homogenen 1-Methyl-tetrazolyl-mercapto-Komplexe von Gold(III), Palladium(II) und Platin(II) (vergl. Abschnitt B 5).

Es bieten sich demnach auch ähnliche Isomerisierungsmöglichkeiten für diese Komplexe wie bei den Verbindungen mit dem Tetrazolylmercaptid an.

Da das Umlagerungsprodukt 5-Amido-1.2.3.4-oxatriazol keine Carbonylgruppe im Gegensatz zum 5-Keto-tetrazolino-Liganden enthält, sollte im IR-Spektrum der gelösten Komplexe, die bei Protonenresonanz zwei Signale für die Methylgruppe ergeben, mit steigender Verdünnung die Intensität der Carbonylbande abnehmen und schließlich gegen Null gehen.

Messungen am Tetraphenylarsonium-tetra(1-methyl-5-keto-tetrazolinato)-aurat(III) in Chloroform ergeben keinen entsprechenden Intensitätsverlauf. Die Intensität der Carbonylbanden bei 1670 cm^{-1} ändert sich, bezogen auf eine Tetraphenylarsoniumschwingung bei 1000 cm^{-1}, auch bei starker Verdünnung nicht.



(19)

Als einzige Erklärung bleibt somit, daß in Lösung die bindungsisomeren Komplexe mit N-4- und N-2-gebundenem Ringliganden vorliegen. Dabei wird das Signal bei 6,5τ der Methylgruppe eines über das N-4-Atom gebundenen Tetrazolins und das Signal bei 7,8τ dem N-4-koordinierten Ring zugeordnet (vergl. Tab.14).

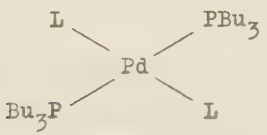
4.2 Struktur der dargestellten Verbindungen

Alle Verbindungen liegen nach Molekulargewichtsbestimmungen in Chloroform monomer vor.

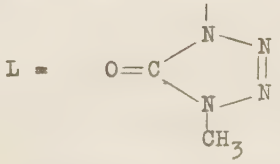
4.2.1 Phosphinhaltige Komplexe von Palladium(II)

4.2.1.1 Bis(1-methyl-5-keto-tetrazolinato-(4))-bis-(n-tributylphosphin)-palladium(II)

Da der planare, in farblosen Stäbchen kristallisierende Komplex in benzolischer Lösung ein Dipolmoment von 2,13 D aufweist, gleichgültig ob die Verbindung von cis- oder trans-Dichloro-bis(n-tributylphosphin)-palladium(II) ausgehend dargestellt wurde, kann in Lösung ein Gleichgewicht zwischen cis- und trans-Isomeren angenommen werden, das überwiegend auf der Seite der trans-Form liegt. Da die Ringliganden sicher senkrecht zu der Ebene stehen, die aus Palladium, den 2 P- und den 2 N-Atomen gebildet wird, kann auch bei reiner trans-Struktur ein endliches Dipolmoment resultieren, falls die beiden Carbonylgruppen syn-ständig sind.



46



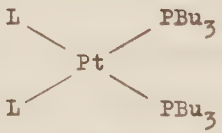
4.2.1.2 Bis(1-phenyl-5-keto-tetrazolinato)-bis-(triphenylphosphin)-palladium(II) 46a

Die Verbindung fällt als farbloses Pulver an, das sich anfänglich in Methylchlorid gut löst, allmählich aber, vermutlich durch Polymerisation, unlöslich wird.

4.2.2 Phosphinhaltige Komplexe von Platin(II)

4.2.2.1 Bis(1-methyl-5-keto-tetrazolinato-(4))-bis-(tributylphosphin)-platin(II)

Nach dem Dipolmoment dieser Verbindung von 9,40 D, die in flachen, farblosen Stäbchen kristallisiert, liegt die cis-Form vor.



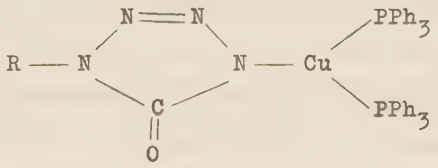
47

4.2.2.2 Bis(1-phenyl-5-keto-tetrazolinato-(4))-bis-(triphenylphosphin)-platin(II) 47a

Der trans-Komplex (μ = 9,87 D) wird als mikrokristallines, farbloses Pulver erhalten, das im Gegensatz zum analogen Mercaptokomplex löslich ist.

4.2.3 Triphenylphosphinhaltige Komplexe von Kupfer(I)

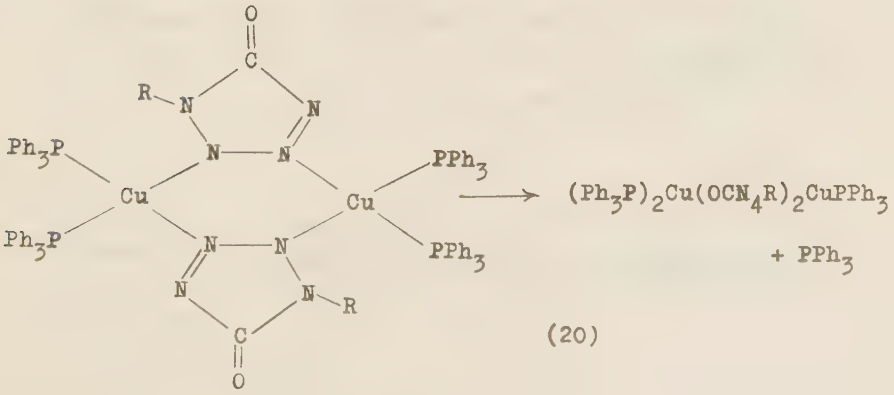
Im Gegensatz zum dimeren analogen Mercaptotetrazolkomplex zeigen die farblosen Verbindungen 1-Methyl- und 1-Phenyl-5-keto-tetrazolinato-(4)-bis(triphenylphosphin)-kupfer(I) in Lösung das Molgewicht des monomeren Komplexes.



48

R = CH_3, C_6H_5

Hierbei gibt es zwei Möglichkeiten, zum einen kann der Komplex in Lösung monomer mit dreifach koordiniertem Kupfer(I) vorliegen. Zum anderen muß jedoch auch in Betracht gezogen werden, daß der Komplex dimer ist und Tetrazolin-Brücken enthält und in Lösung gemäß (20) dissoziiert.

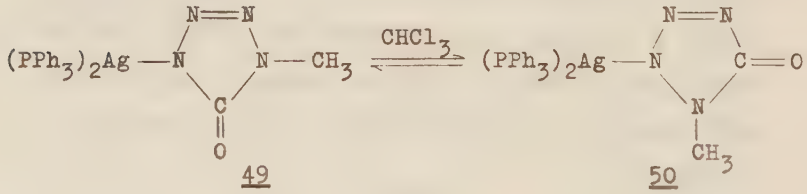


(20)

Ähnliche Verhältnisse wurden bei dem im festen Zustand azidverbrückten $\left[(PPh_3)_2CuN_3\right]_2$ gefunden [50].

4.2.4 1-Methyl-5-keto-tetrazolinato-bis(triphenyl-phosphin)-silber(I)

Wie Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, dissoziiert die farblose Verbindung teilweise in Chloroform. Es wird nur etwa die Hälfte des berechneten Molgewichtes gefunden. Darauf ist möglicherweise zurückzuführen, daß der Komplex in Lösung in zwei Bindungsisomeren auftritt (vergl. Tab.14. und Seite 74)



49 $\rightleftharpoons$ 50

in denen der Heterocyclus abwechselnd über Stickstoff-2 und 4 gebunden ist.

---

50) R. F. Ziolo, J. A. Thich und Z. Dori, Inorg. Chem. 11, 626 (1972)

4.2.5 Komplexe von Gold

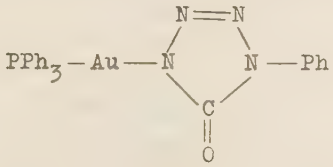
4.2.5.1 Tetraphenylarsonium-tetra(1-methyl-5-keto-tetrazolinato)-aurat(III) 51

Der in hellgelben Nadeln kristallisierende Komplex dürfte wie alle vierfach koordinierten Komplexe des Gold(III) quadratisch planar aufgebaut sein. Protonenkernresonanz und Infrarotmessungen sprechen für das Vorliegen von zwei Bindungsisomeren, wie im Falle des Komplexes mit Silber(I).

Die Liganden dürften wie im Falle des Tetra(1-isopropyl-tetrazolato-(5))-aurat(III) nahezu senkrecht zur (AuN_4)-Ebene stehen (vergl. Abbildung 1).

4.2.5.2 1-Phenyl-5-keto-tetrazolinato-(4)-triphenyl-phosphin-gold(I)

Für die farblose,mikrokristalline,in Lösung monomere Verbindung kann wie für alle zweifach koordinierten Gold(I)komplexe linearer Bau angenommen werden.



52

Tab.15. IR-Spektren der Komplexe mit dem Anion des Hydroxytetrazols als Liganden, fest in KBr (cm^{-1}) a)

46		46a	
2950 m	790 sch	3050 s	749 sch
2920 m	780 sch	1669 st	740 st
2880 sch	750 st	1593 m-st	705 st
1678 st	740 sch	1583 sch	688 st
1628 sch	722 st	1570 s	670 s
1500 s	700 sch	1501 st	615 s
1462 m	678 s	1488 sch	602 s
1452 sch	665 ss	1480 s	519 st
1422 sch	552 st	1455 m	508 st
1412 m	490 ss	1438 st	495 s
1378 m-st		1432 st	490 m
1352 sch		1370 m	
1322 m		1340 s	
1301 s		1310 s	
1272 s		1288 s	
1252 s		1250 s	
1230 ss		1175 s	
1220 ss		1165 s	
1202 s		1155 s	
1120 st		1109 sch	
1092 m-st		1098 st	
1052 m-st		1068 s	
1002 m		1022 s	
995 sch		996 s	
908 st		968 s	
899 sch		908 s	
882 sch		780 s	
800 st		756 st	

Fortsetzung von Tab.15.

47	47a		48, R = C_6H_5
2958 m	3045 s	600 s	3050 m
2925 sch	1685 sst	543 st	1665 st
2870 s	1592 ss	524 sst	1635 s
1685 st	1570 s	515 st	1595 m
1668 st	1502 st	499 sch	1582 sch
1652 st	1478 sch	490 sch	1570 sch
1464 m	1457 m		1500 st
1458 sch	1436 s		1480 m
1420 m	1410 ss		1458 s
1385 m-st	1372 st		1432 st
1362 s	1340 ss		1368 m
1345 m	1309 s		1330 s
1338 sch	1288 s		1308 ss
1300 s	1250 s-m		1290 s
1280 ss	1235 m		1225 s-m
1210 s	1170 sch		1180 s-m
1185 ss	1152 m		1152 s
1120 m-st	1093 st		1130 m
1115 sch	1068 s		1090 m
1092 m	1052 s		1070 s
1080 sch	1020 s		1012 s
1050 m	995 s-b		998 s
1002 s	961 s		758 sch
970 s	920 ss		740 st
910 m	904 s		692 st
900 sch	840 s		668 sch
802 m	780 s		618 s
780 s	760 sch		601 ss
752 m	752 sst		521 sch
730 st	743 sch		515 st
720 sch	740 sch		507 sch
680 ss	703 st		490 sch
552 s	687 sst		
548 s	613 s		

Fortsetzung von Tab.15.

48, R = CH_3	49	51
3050 m	3045 s	2940 s
1660 st	1727 m	1707/1680 sst
1614 sch	1638 m	1576 s
1585 s	1608 s	1480 m
1570 s	1581 s	1438 st
1510 s	1569 ss	1418 m
1482 m-st	1477 m	1380 st
1449 sch	1433 st	1359 m
1441 st	1374 s	1330 s
1413 s	1348 ss	1260 st
1376 m	1325 ss	1184 s
1320 m	1306 ss	1160 s
1270 s	1275 ss	1134 sch
1203 s	1180 ss	1122 st
1180 s	1150 s	1080 st
1150 sch	1110 s	1050 st
1140 m	1090 m	1021 s
1090 m	1065 s	998 st
1025 s	1045 s	922 s
998 s	1023 s	848 s
915 s	995 s	797 st
862 s	750 sch	747 st
852 s	742 st	733 st
812 s	692 st	688 st
758 sch	615 s	668 sch
740 st	509 st	611 s
710 sch	500 st	546 m
695 st	490 sch	478 m
620 s		463 st
548 s-m		
525 sch		
518 st		
502 st		
490 m		

Fortsetzung von Tab.15.

52	
3065 s	1067 m
1670 st	1054 s
1621 m	1022 s-m
1599/1590 m	995 m
1500 st	970 s
1480 m-st	903 s
1458 m	844 s
1434 st	780 s
1352 st	751 st
1332 s	710 m
1308 s	700 sch
1288 s	696 st
1249 m-st	615 s
1177 s	595 s
1161 s	542 st
1150 m	503 st
1098 st	499 sch

a) st = stark, m = mittel, s = schwach, b = breit, sch = Schulter

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Vorbemerkung

1.1 Arbeitsmethodik

Umsetzungen zwischen Isonitrilen und Azido-Komplexen sowie die Darstellung von Bis(tetraphenylarsonium)-bis(1-methyl-tetrazolyl-mercapto)-dichloro-kobaltat(II) wurden in trockener Stickstoffatmosphäre und in getrockneten stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.
Bei der Darstellung von Komplexen mit den Anionen der 1-substituierten 5-Mercapto- und 5-Hydroxytetrazole als Liganden ist nicht auf Luftausschluß zu achten. Es wurden getrocknete und destillierte Lösungsmittel verwendet.

1.2 Messungen

Schwingungsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-IR-Doppelstrahlphotometer Modell 21 aufgenommen.
^{1}H-NMR-Spektren wurden mit einem Kernresonanzgerät des Typs A-60-A der Firma Varian aufgezeichnet.

Die molare Leitfähigkeit von Salzen wurde mit einem Leitfähigkeitsmeßgerät LBR der Firma Wiss.-Techn.-Werkstätten Weilheim ermittelt.

Molekulargewichte wurden osmometrisch mit einem Gerät des Typs 301A Vapor Pressure Osmometer der Firma Hellwett & Packard festgestellt. Lösungsmittel: Chloroform.
Die Dipolmomente von Neutralkomplexen wurden mit einem Dipolmeter DM01 der WTW - Weilheim bestimmt.

1.3 Durchführung der Analysen

Die C, H, N - Werte der dargestellten Verbindungen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für anorganische Chemie der Universität München festgestellt.

Gold- und Platinanalysen wurden durch Verglühen der Verbindungen bei 600 bzw. 800° bis zur Gewichtskonstanz durchgeführt.

1.4 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die eingesetzten Isonitrile [51], Hydroxytetrazole [52] und Mercaptotetrazole [53] wurden nach Literaturangaben dargestellt.
V o r s i c h t ! Bei der Synthese der Mercaptotetrazole ist darauf zu achten, daß während der Aufarbeitung beim Ansäuern Stickstoffwasserstoffsäure entsteht.

Die Kaliumsalze der Mercapto- und Hydroxytetrazole werden in äthanolischer Lösung durch Neutralisation der jeweiligen Säure mit der äquivalenten Menge Kaliumhydroxid, weitgehendes Einengen der Lösung und Fällen mit Petroläther dargestellt.

Vorsicht! Beim Erhitzen verpuffen diese Salze äußerst heftig.

1.5 Ausbeuten

Die beschriebenen Verbindungen fallen, falls nicht anders angegeben, in nahezu quantitativen Ausbeuten (bezogen auf das Rohprodukt) an.

---

51) Methylisonitril: J. Casanova, jr., E. R. Schuster und N. D. Werner, J. chem. Soc. (London) 1963, 4280; Benzyl-, p-Methoxy-phenyl, Phenylisonitril: J. Ugi und R. Meyr, Chem. Ber. 93, 239 (1960)

52) R. Stollé und Fr. Henke-Stark, J. prakt. Chem. 232, 279, 280, 283 (1930)

53) 1-Methyl-5-mercapto-tetrazol: R. Stollé und Fr. Henke-Stark, J. prakt. Chem. 232, 275 (1930)
1-Phenyl-5-mercapto-tetrazol: E. Lieber und J. Ramachandran, Can. J. Chem. 37, 105 (1959)

D) Darstellung der beschriebenen Verbindungen

1. Darstellung der Verbindungen des Typs
$As(C_6H_5)_4\left[Au(CN_4R)_4\right]$

1.0 g (1.34 m Mol) $As(C_6H_5)_4\,Au(N_3)_4$ [8] wird in ca. 50 ml Methylenchlorid gelöst und mit einem 2-3fachen Überschuß des entsprechenden Isonitrils (ca. 12 mMol) versetzt. Da Tetraphenylarsonium-tetraazidoaurat(III) durch Lichteinwirkung leicht in Tetraphenylarsonium-diazidoaurat(I) übergeführt wird [1, 8], muß auf Lichtausschluß geachtet werden. Die Reaktionszeiten bei Raumtemp. betragen 5 Min. bis 24 Stdn. Da die Reaktion exotherm verläuft, empfiehlt es sich, bei der Darstellung größerer Mengen von Tetrazolatoaurat(III) mit Wasser zu kühlen. Nachdem die ursprünglich rote Lösung blaßgelb bis farblos geworden ist, wird etwas eingeengt und das Reaktionsprodukt mit Äther oder Petroläther vorsichtig gefällt. Der erhaltene farblose Niederschlag wird durch Waschen mit Äther von anhaftendem Isonitril befreit, aus Methylenchlorid/Äther umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Durch vorsichtiges Überschichten der Methylenchloridlösung mit Äther lassen sich die Verbindungen in gut ausgebildeten großen Kristallen erhalten. Die Ausbeuten sind nahezu quantitativ. Da, wie NMR-spektroskopisch festgestellt wurde, vielfach Lösungsmittel in den Kristallen eingeschlossen bleibt, ist es nötig, sie im Hochvakuum längere Zeit unter gelegentlichem Zerreiben bei 40° zu trocknen.

Tab.16. Analysenwerte der dargestellten Tetrazolato-Komplexe mit Metall-C-Bindung

Verbindung		C	H	N	M	Zers.P.
2, R=CH_3	Ber.	42.11	3.54	24.56	21.58	167°
	Gef.	40.84	3.69	24.07	22.8	
2, R=C_6H_{11}	Ber.	52.69	5.45	18.91	16.62	180°
	Gef.	52.48	5.53	19.01	15.9	
2, R=$CH_2C_6H_5$	Ber.	55.26	3.98	18.42	16.19	152°
	Gef.	54.62	3.88	18.29	16.05	
2, R=C_6H_5	Ber.	53.79	3.48	19.31	16.95	130°
	Gef.	53.03	3.65	19.28	16.0	
2, R= p-$CH_3OC_6H_4$	Ber.	52.50	3.78	17.50	15.38	115°
	Gef.	51.29	3.69	17.11	15.43	
3	Ber.	45.05	3.52	15.01	26.39	155°
	Gef.	44.52	3.51	15.06		
4	Ber.	14.96	1.89	21.81	61.34	130°
	Gef.	15.32	2.45	20.74		
7	Ber.	13.10	1.65	30.56	54.69	175°
	Gef.	13.26	2.30	30.65		
5 [i]	Ber.	21.66	2.73	31.59	44.02	320°
	Gef.	21.74	2.44	31.04	42.6	
6a [j]	Ber.	53.89	5.58	14.51	22.46	150°
	Gef.	54.23	5.40	14.34		
6b [k]	Ber.	55.04	3.56	14.82	22.94	145°
	Gef.	54.80	3.77	14.78		

i) Mol.Gew. Ber. 443.27; Gef. 477

j) Mol.Gew. Ber. 869.17 Gef. 863

k) Mol.Gew. Ber. 850.79 Gef. 927

Aus den Mutterlaugen, die noch überschüssiges Isonitril enthalten, bilden sich nach längerem Stehenlassen an der Luft grünlichgelbe, stark fluoreszierende Produkte, die in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Das IR-Spektrum dieser Substanzen stimmt völlig überein mit dem der löslichen Tetrazolatoaurate(III).

2. Tetraphenylarsonium-bis(1-methyl-tetrazolato-(5))-aurat(I)

Eine gesättigte Lösung von 800 mg (1.07 mMol) $As(C_6H_5)_4\left[Au(N_3)_2\right]$ in ca. 50 ml THF wird im Schlenk-Rohr dem Tageslicht ausgesetzt. Sobald Entfärbung eingetreten ist, wird mit 1.4 ml (24 mMol) Methylisonitril versetzt und dann unter Lichtausschluß stehengelassen. Über Nacht scheiden sich große farblose Kristalle ab, die filtriert und im Hochvakuum getrocknet werden. Das Produkt ist so rein, daß sich ein Umkristallisieren erübrigt. Am Licht wird das ursprünglich weiße Kristallpulver langsam grau (Goldabscheidung).

3. Umsetzung der phosphinhaltigen Azidokomplexe $(C_6H_5)_3PAuN_3$ und $\left[P(C_6H_5)_3\right]_2Pt(N_3)_2$ mit Isonitrilen RNC (R = CH_3, c-C_6H_{11}, C_6H_5)

1 mMol des entsprechenden Azidokomplexes [2,8] in ca. 50 ml Methylenchlorid wird mit 15 - 25 mMol Isonitril über Nacht stehengelassen. Bei der Gold(I)-Verbindung muß unter Lichtausschluß gearbeitet werden. Evtl. auftretende Trübungen oder Niederschläge werden abfiltriert und verworfen. Der auf Zusatz von Äther erhaltene farblose, kristalline Niederschlag wird filtriert, aus Methylenchlorid/Äther umgefällt und im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 50 - 70 %. Die Verbindungen sind in Methylenchlorid, Chloroform, Aceton und Benzol leicht löslich. Lösungen der Goldverbindung sind an der Luft

nicht beständig; nach einigen Minuten scheidet sich hieraus eine grünlichgelbe, stark fluoreszierende Substanz aus. Die Umsetzung des Platinazidokomplexes mit Methylisonitril liefert zwei Produkte, ein in Methylenchlorid lösliches und ein unlösliches. Die Substanzen unterscheiden sich weder in ihren IR-Spektren noch in ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung.

4. Bis(1-methyl-tetrazolato-(5))-quecksilber(II)

2.4 g (3 mMol) $\left[(C_6H_5)_3P\right]_2Hg(N_3)_2$ werden in 50 ml Methylenchlorid gelöst und unter Rühren mit 5 ml (85 mMol) Methylisonitril versetzt. Dabei wird die farblose Lösung gelb, dann blaugrün und nimmt schließlich einen grauen Farbton an, der von Spuren elementaren Quecksilbers herrührt. Allmählich setzt auch Kristallisation ein. Nach ca. 12 Stdn. wird der Niederschlag gesammelt, mit Methylenchlorid gewaschen und in DMSO gelöst. Zur Abtrennung des beigemengten Quecksilbermetalls wird durch eine mit Cellulose beschickte Fritte filtriert. Mit Methylenchlorid läßt sich aus der DMSO-Lösung Quecksilber(II)-tetrazolat in schönen Kristallen erhalten, Ausb. 80 %. Die trockene Verbindung verpufft beim raschen Erhitzen heftig!

5. Abspaltung von 1-Methyl-tetrazol aus Tetraphenylarsonium-tetrakis(1-methyl-tetrazolato-(5))-aurat(III)

1.0 g (1.3 mMol) $AsPh_4\left[Au(CN_4CH_3)_4\right]$ wird in einer Mischung von 30 ml Äthanol und 1 ml konzentrierte Salzsäure suspendiert und unter Rückfluß erhitzt. Um eine genügend hohe HCl-Konzentration aufrechtzuerhalten, wird während der Reaktion mehrfach konzentrierte Salzsäure nachgegeben (insgesamt 5 ml). Bereits nach einigen Stdn. beginnen sich aus der klaren Lösung gelbe Kriställchen von $AsPh_4$ $AuCl_4$ abzuscheiden. Nach 5 Tagen ist die Reaktion beendet. Nun wird zur Trockne eingedampft und das Reaktionsprodukt im

Soxhlet mit Äther extrahiert. Beim Eindunsten der Ätherlösung bleibt ein gelbliches Öl zurück, das als 1-Methyltetrazol identifiziert wurde (^{1}H-NMR: 5-H 1.37, CH_3 6.24).

6. Darstellung von Bis(1-methyl-tetrazolyl-mercapto-triphenylphosphin-kupfer(I)).

Zur farblosen Lösung von 623 mg (1 mMol) Bis(triphenylphosphin)-kupfer(I)-chlorid [54] in 10 ml Methylenchlorid wird unter Rühren eine gesättigte Lösung von 140 mg (1.2 mMol) 1-Methyl-5-mercaptotetrazol in Methylenchlorid gegeben. Nach tropfenweisem Zusatz von 0.12 ml (1.2 mMol) tert. Butylamin tritt allmählich eine Trübung von tert. Butylammoniumchlorid auf. Nach vier Stdn. wird filtriert, das farblose Reaktionsprodukt mit Petroläther gefällt und mit Wasser und Äther gewaschen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Petroläther werden weiße, nadelförmige Kristalle erhalten. Smp.: 250°

$\left[P(C_6H_5)_3CuSCN_4CH_3)\right]_2$ 881,96 (Gef.: 834)

Ber.:	C 54.48	H 4.12	N 12.71
Gef.:	C 53.95	H 3.96	N 12.74

Dipolmoment (Benzol): 2.45 D

7. Darstellung von Bis(1-phenyl-tetrazolyl-mercapto-triphenylphosphin-kupfer(I))

Zu einer farblosen Lösung von 935 mg (1.5 mMol) Bis(triphenylphosphin)-kupfer(I)-chlorid [54] in 15 ml Methylenchlorid werden 330 mg (1.53 mMol) festes Kalium-1-phenyl-5-mercaptotetrazolat gegeben. Nach fünfstündigem Rühren

---

54) P. Pöllmann, Dissertation TH München (1968)

wird vom Niederschlag abfiltriert, der weiße Komplex mit Petroläther gefällt und mit Wasser und Äther sorgfältig gewaschen. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Petroläther erhält man ein weißes, mikrokristallines Pulver. Smp.: 213°

$[P(C_6H_5)_3CuSCN_4C_6H_5]_2$ 1006,10 (Gef.: 1035)

Ber.:	C 59.68	H 4.01	N 11.14
Gef.:	C 58.74	H 4.00	N 11.29

Dipolmoment (Benzol): 5.080 D

8. Darstellung von polymerem 1-Methyl-tetrazolylmercapto-triphenylphosphin-silber(I)

Eine farblose Lösung von 1.34 g (3.3 mMol) Triphenylphosphin-silber(I)-chlorid (dargestellt aus frischgefälltem AgCl und PPh_3 (Molverhältnis 1:4) in Methylenchlorid und anschließendem Fällen mit Petroläther) in 20 ml Methylenchlorid wird mit einem Überschuß von 770 mg (5.0 mMol) festem Kalium-1-methyl-5-mercaptotetrazolat versetzt. Die Suspension wird zwei Stunden gerührt. Nach Abfiltrieren des Rückstandes wird aus der klaren farblosen Lösung mit Petroläther der gebildete Komplex gefällt. Da die Verbindung nach dem Auskristallisieren ihre Löslichkeit verliert, kann sie nicht analysenrein erhalten werden. Nach Waschen mit Methylenchlorid und Äther erhält man ein weißes feinkristallines Produkt. Smp.: 330°

$[P(C_6H_5)_3AgSCN_4CH_3]_n$ 485.32

Ber.:	N 11.55
Gef.:	N 13.00

9. Darstellung von Bis(1-phenyl-tetrazolylmercapto-triphenylphosphin-silber(I))

Zum festen Gemisch von 432 mg (2.0 mMol) Kalium-1-phenyl-5-mercaptotetrazolat und 607 mg (1.5 mMol) Triphenylphosphin-silber(I)-chlorid (vergl. Abschnitt D 8) werden 10 ml Methylenchlorid gegeben. Nach fünfstündigem Rühren der Suspension wird der Niederschlag von Kaliumchlorid und überschüssigem Kaliummercaptid abfiltriert und aus der farblosen Lösung mit Petroläther der entstandene farblose Komplex gefällt. Zur Reinigung des Produktes wird aus Methylenchlorid/Petroläther umkristallisiert, wobei sich ein weißes Pulver ergibt. Zers.P.: 169°

$\left[P(C_6H_5)_3AgSCN_4C_6H_5\right]_2$ 1094,78 (Gef.:1049)

Ber.:	C 54.86	H 3.68	N 10.24
Gef.:	C 55.72	H 4.14	N 9.28

Dipolmoment (Benzol): 3.82 D

10. Darstellung von Tetraphenylarsonium-tetra(1-methyl-tetrazolylmercapto)-aurat(III)

Zur farblosen, gesättigten Lösung von 900 mg (7.75 mMol) 1-Methyl-5-mercaptotetrazol in absolutem Methylenchlorid wird unter Rühren eine gelbe Lösung von 720 mg (1.0 mMol) Tetraphenylarsonium-tetrachloro-aurat(III) in 10 ml trockenem Methylenchlorid gegeben. Hierbei tritt Farbänderung nach rot auf, begleitet vom Ausfallen eines klumpigen, rötlichen Niederschlages. Nach Zusatz von 0.7 ml (7.0 mMol) tert. Butylamin, der von starker Nebelbildung (tert. Butylammoniumchlorid) begleitet wird, löst sich der Niederschlag unter Farbvertiefung auf. Ein sich allmählich bildender feiner Niederschlag von tert. Butylammoniumchlorid wird

nach einer Stunde abfiltriert und aus der tiefroten Lösung das orangefarbene Reaktionsprodukt mit Äther ausgefällt. Nach gründlichem Waschen mit Wasser und Äther erhält man durch Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Äther verfilzte, orange gefärbte Nädelchen. Smp.: 122°

$As(C_6H_5)_4\left[Au(SCN_4CH_3)_4\right]$ 1040.99

Ber.:	C 36.92	H 3.11	N 21.53	Au 18.92
Gef.:	C 36.90	H 3.01	N 21.57	Au 19.20

Leitfähigkeit (Aceton): 98.22 $\left[\Omega^{-1}cm^2Mol^{-1}\right]$

11. Darstellung von Tetraphenylarsonium-bis(1-methyl-tetrazolylmercapto)-aurat(I)

Eine gesättigte, farblose Lösung von 928 mg (8 mMol) 1-Methyl-5-mercaptotetrazol in Wasser wird mit 20 ml einer gelben, wäßrigen Lösung von 300 mg (0.8 mMol) Kalium-tetrachloro-aurat(III) versetzt. Unter sofortiger Farbänderung von gelb über schwarz nach hellgelb (Reduktion zu Gold(I)) tritt eine weiße voluminöse Fällung auf, die sich nach Zusatz von 3 ml (30 mMol) tert. Butylamin wieder löst. Aus der filtrierten klaren Lösung läßt sich durch tropfenweise Zugabe einer Lösung von 418 mg (1 mMol) Tetraphenylarsoniumchlorid in 40 ml Wasser der farblose Komplex als Tetraphenylarsonium-salz isolieren. Nach Waschen mit Wasser und Äther und zweimaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Äther ergeben sich farblose, verfilzte Nadeln. Smp.: 123°

$As(C_6H_5)_4\left[Au(SCN_4CH_3)_2\right]$ 810.67

Ber.:	C 41.48	H 3.24	N 13.83	Au 24.30
Gef.:	C 41.32	H 3.22	N 14.13	Au 25.5

Leitfähigkeit (Aceton): 94.70 $\left[\Omega^{-1}cm^2Mol^{-1}\right]$

12. Darstellung von Tetraphenylarsonium-bis(1-phenyl-tetrazolylmercapto)-aurat(I)

2.86 g (15.6 mMol) 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol werden in 40 ml Wasser unter Zusatz von 7 ml (70 mMol) tert. Butylamin gelöst. Nach Zugabe von 300 mg (0.8 mMol) Kalium-tetrachloro-aurat(III) in 10 ml Wasser erhält man eine weiße Fällung, die sich allmählich wieder löst. Eine eventuell auftretende Trübung der Lösung wird abfiltriert. Mit 418 mg (1 mMol) Tetraphenylarsoniumchlorid, in 40 ml Wasser gelöst, wird durch tropfenweisen Zusatz das Tetraphenylarsonium-bis(1-phenyl-tetrazolylmercapto)-aurat(I) gefällt. Nach Waschen mit Wasser und Äther und mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Äther ergeben sich farblose Kristalle. Zers.P.: 140°

$As(C_6H_5)_4\left[Au(SCN_4C_6H_5)_2\right]$ 934.83

Ber.:	C 48.82	H 3.24	N 11.99
Gef.:	C 49.16	H 3.46	N 12.03

Leitfähigkeit (Aceton): 85.30 $[\Omega^{-1}cm^2Mol^{-1}]$

13. Darstellung von 1-Methyl-tetrazolylmercapto-triphenylphosphin-gold(I)

Eine gesättigte farblose Lösung von 928 mg (8.0 mMol) 1-Methyl-5-mercaptotetrazol in Wasser wird mit 20 ml einer gelben wäßrigen Lösung von 300 mg (0.8 mMol) Kalium-tetrachloro-aurat(III) versetzt. Unter Entfärbung tritt ein weißer, voluminöser Niederschlag auf, der nach Zusatz von 3 ml (30 mMol) tert. Butylamin als Kalium-bis(1-methyl-tetrazolylmercapto)-aurat(I) wieder in Lösung geht. Eine eventuelle Trübung wird abfiltriert und mit einer heißen Lösung von 2 g (7.6 mMol) Triphenylphosphin in Alkohol der Triphenylphosphin-Komplex ausgefällt. Nach Waschen mit

Alkohol und Petroläther, um überschüssiges Triphenylphosphin zu entfernen, und Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Petroläther erhält man ein weißes kristallines Produkt. Smp.: 184°

$P(C_6H_5)_3AuSCN_4CH_3$ 574.47

Ber.:	C 41.81	H 3.16	N 9.75	Au 34.29
Gef.:	C 41.86	H 3.05	N 9.50	Au 34.2

14. Darstellung von 1-Phenyl-tetrazolylmercapto-triphenylphosphin-gold(I)

Unter Rühren wird eine farblose Lösung von 267 mg (1.5 mMol) 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol in 20 ml Methylenchlorid mit einer farblosen Lösung von 494 mg (1 mMol) Triphenylphosphin-gold(I)-chlorid [55] in 10 ml Methylenchlorid versetzt. Es tritt eine Trübung auf, die sich nach Zugabe von 0.15 ml (1.5 mMol) tert. Butylamin verstärkt. Nach zweistündigem Rühren wird vom Rückstand (tert. Butylammoniumchlorid) abfiltriert und der Komplex aus der farblosen Lösung mit Petroläther gefällt. Nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Petroläther erhält man farblose Nadeln. Smp.: 198°

$P(C_6H_5)_3AuSCN_4C_6H_5$ 636,55 (Gef.: 633)

Ber.:	C 47.17	H 3.17	N 8.80	Au 30.95
Gef.:	C 47.65	H 3.35	N 8.72	Au 30.2

---

55) F. G. Mann, A. F. Wells und D. Prudie, J. chem. Soc., 1828 (1937)

15. Darstellung von Bis(tetraphenylarsonium)-tetra-(1-methyl-tetrazolylmercapto)-merkurat(II)

Zu einer gesättigten wäßrigen Lösung von 928 mg (8 mMol) 1-Methyl-5-mercaptotetrazol gibt man unter Rühren eine wässrige Lösung von 149 mg (0.5 mMol) Quecksilber(II)-sulfat. Der sich hierbei bildende weiße Niederschlag wird mit 3 ml (30 mMol) tert. Butylamin wieder in Lösung gebracht. Aus der so gewonnenen, filtrierten klaren Lösung wird mit einer wäßrigen Lösung von 836 mg (2 mMol) Tetraphenylarsoniumchlorid der Komplex ausgefällt. Nach Waschen mit Wasser und Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Äther erhält man farblose Kristalle. Smp.: 140°

$\left[As(C_6H_5)_4\right]_2\left[Hg(SCN_4CH_3)_4\right]$ 1427.97

Ber.:	C 47.10	H 3.68	N 15.70
Gef.:	C 46.65	H 3.61	N 15.50

Leitfähigkeit (Aceton): 189.75 $\left[\Omega^{-1}cm^2Mol^{-1}\right]$

16. Darstellung von Bis(1-methyl-tetrazolylmercapto)-bis(triphenylphosphin)-quecksilber(II)

Zu einer Suspension von 1.3 g (1.64 mMol) Bis(triphenylphosphin)-quecksilber(II)-chlorid (dargestellt durch Zusammengießen einer wäßrigen Lösung von $HgCl_2$ und einer heißgesättigten äthanolischen Lösung von PPh_3) in 15 ml Methylenchlorid wird unter Rühren eine Lösung von 378 mg (3.26 mMol) 1-Methyl-5-mercaptotetrazol und 0.32 ml (3.2 mMol) tert. Butylamin in 20 ml Methylenchlorid zugetropft. Hierbei geht Bis(triphenylphosphin)-quecksilber(II)-chlorid in Lösung. Gleichzeitig scheidet sich

tert. Butylammoniumchlorid ab, das durch Filtrieren abgetrennt wird. Aus der klaren, farblosen Lösung wird der Komplex mit Äther gefällt. Nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Äther ergibt sich ein farbloses, mikrokristallines Pulver. Zers.P.: 155°

$[P(C_6H_5)_3]_2\ Hg(SCN_4CH_3)_2$ 955,57 (Gef.: 759)[56]

Ber.: N 11.73 [57]

Gef.: N 11.82

17. Darstellung von Bis(1-phenyl-tetrazolylmercapto)-bis(triphenylphosphin)-quecksilber(II)

Eine Aufschlämmung von 795 mg (1 mMol) Bis(triphenylphosphin)-quecksilber(II)-chlorid (vergl. Abschnitt D 16) in 15 ml Methylenchlorid wird mit 440 mg (2.0 mMol) festem Kalium-1-phenyl-5-mercaptotetrazolat versetzt. Die Suspension wird über Nacht gerührt, vom Rückstand abfiltriert und das Reaktionsprodukt aus der farblosen Lösung mit Petroläther gefällt. Nach Waschen mit Wasser und Äther und zweimaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Petroläther wird ein farbloses, mikrokristallines Pulver erhalten. Zers.P.: 180°

$[P(C_6H_5)_3]_2\ Hg(SCN_4C_6H_5)_2$ 1079,72 (Gef.: 934)[56]

Ber.: N 10.38 [57]

Gef.: N 10.11

Dipolmoment (Benzol): 6.624 D

---

56) Fehler vermutlich durch Dissosiation hervorgerufen;

57) C, H Analyse konnte aus technischen Gründen nicht durchgeführt werden;

18. Darstellung von Bis(tetraphenylarsonium)-tetra-(1-methyl-tetrazolylmercapto)-palladat(II)

Eine gesättigte Lösung von 500 mg (4.3 mMol) 1-Methyl-mercaptotetrazol in CH_2Cl_2 wird mit 810 mg (0.8 mMol) Bis(tetraphenylarsonium)-tetrachloropalladat(II) in 20 ml CH_2Cl_2 versetzt. Ein sich abscheidender gelber Niederschlag wird durch Zusatz von 0.3 ml (3 mMol) tert. Butylamin (Nebelbildung) in Lösung gebracht. Aus der filtrierten roten Lösung wird das Reaktionsprodukt durch Zusatz von Äther in Form von roten Nadeln gewonnen. Auf Reinigung der Verbindung durch Umkristallisieren wurde wegen möglicher Umlagerung des Komplexes im Lösung verzichtet.

Zers.P.: 146°(schwarz) - 165°(gasen,schmelzen)

$\left[As(C_6H_5)_4\right]_2\left[Pd(SCN_4CH_3)_4\right]$ 1333,76

Ber.:	C 50.38	H 3.94	N 16.80
Gef.:	C 48.68	H 3.88	N 16.19

19. Darstellung des Isomeren von Bis(tetraphenylarsonium)-tetra(1-methyl-tetrazolylmercapto)-palladat(II)

Zu einer gesättigten, wäßrigen Lösung von 1.39 g (12 mMol) 1-Methyl-5-mercaptotetrazol werden 390 mg (1.2 mMol) Kalium-tetrachloro-palladat(II) in 30 ml Wasser gegeben. Unter Farbänderung der Reaktionslösung nach tiefrot erhält man einen flockigen, orangen Niederschlag, der nach Zugabe von 3 ml (30 mMol) tert. Butylamin wieder verschwindet. Es wird filtriert und der Komplex aus der tiefroten Lösung mit Tetraphenylarsoniumchlorid ausgefällt. Nach Waschen mit Wasser und Äther und Umkristallisieren

aus Methylenchlorid/Äther fällt die Verbindung in Form dunkelroter Kristalle an. (Ausbeute 40 %) Smp.: 198°

$\left[As(C_6H_5)_4\right]_2\left[Pd(C_2H_3N_4S)_4\right]$ 1333,76

Ber.:	C 50.38	H 3.94	N 16.80
Gef.:	C 50.19	H 3.95	N 16.79

Leitfähigkeit (Aceton): 181.76 $\left[\Omega^{-1}cm^2Mol^{-1}\right]$

20. Darstellung von Bis(1-methyl-tetrazolylmercapto)-bis(tributylphosphin)-palladium(II)

Einer Lösung von 580 mg (1mMol) cis oder trans Dichloro-bis(tributylphosphin)-palladium(II) in 15 ml Methylenchlorid werden 250 mg (2.2 mMol) 1-Methyl-5-mercapto-tetrazol zugesetzt. Anschließend werden unter Rühren 0.23 ml (2.3 mMol) tert. Butylamin in 5 ml Methylenchlorid zugetropft (starke Nebelbildung). Nach einstündigem Rühren wird ausgeschiedenes tert. Butylammoniumchlorid abfiltriert und aus dem klaren, gelben Filtrat mit Petroläther der Mercapto-Komplex gefällt, der nach Waschen mit Wasser und Äther aus Methylenchlorid/Petroläther umkristallisiert wird. Smp.: 186°

$\left[P(n\text{-}C_4H_9)_3\right]_2 Pd(SCN_4CH_3)_2$ 741,46 (Gef.:736,6)

Ber.:	C 45.35	H 8.17	N 15.12
Gef.:	C 45.45	H 7.98	N 14.77

21. Darstellung von Bis(1-methyl-tetrazolylmercapto)-bis(triphenylphosphin)-palladium(II)

Aus einer gelbroten wäßrigen Lösung von 390 mg (1.2 mMol) Kalium-tetrachloro-palladat(II) und 1.39 g (12 mMol) 1-Methyl-5-mercaptotetrazol erhält man unter Rühren einen orange gefärbten Niederschlag, der nach Zugabe von 3 ml (30 mMol) tert. Butylamin weitgehend in Lösung gebracht wird. Aus der filtrierten roten Lösung (vergl. Abschnitt D 19) wird mit einer heißgesättigten Lösung von 2.6 g (10 mMol) Triphenylphosphin in Alkohol der Komplex ausgefällt. Nach gründlichem Waschen mit Alkohol und Petroläther, um überschüssiges Triphenylphosphin zu entfernen, und einmaligem Umkristallisieren aus heißem Dimethylsulfoxid (80°C) erhält man ein zitronengelbes, amorphes Produkt, das in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich ist. Zers.P.: 240°

$[P(C_6H_5)_3]_2Pd(C_2H_3N_4S)_2$ 861,36

Ber.:	C 55.77	H 4.22	N 13.01
Gef.:	C 53.78	H 4.70	N 13.02

22. Darstellung von Bis(tetraphenylarsonium)-tetra-(1-methyl-tetrazolyl-mercapto)-platinat(II)

Die Umsetzung von 1 g (0.91 mMol) Tetraphenylarsonium-tetrachloroplatinat und 600 mg (5.2 mMol) 1-Methyl-mercaptotetrazol mit 0.3 ml (3.0 mMol) tert. Butylamin erfolgt nach Vorschrift D 18. Wichtig ist, daß der Aminzusatz tropfenweise in stark verdünnter Lösung erfolgt. Trotzdem können wechselnde Mengen des isomeren gelben Komplexes anfallen.

Aus der je nach dem Verhältnis der gebildeten Isomeren roten bis orangefarbenen Reaktionslösung läßt sich das rote Bis(tetraphenylarsonium)-tetra(1-methyl-tetrazolylmercapto)-platinat aufgrund seiner etwas geringeren Löslichkeit gegenüber dem gelben Isomeren mit Äther abtrennen. Auf Reinigung des Produktes durch Umkristallisieren wurde wegen möglicher Umlagerung des Komplexes in Lösung und damit Ausbeuteverminderung verzichtet. Zers.P.: 205°

$[As(C_6H_5)_4]_2Pt(SCN_4CH_3)_4$ 1422,45

Ber.:	C 47.23	H 3.69	N 15.75
Gef.:	C 49.01	H 3.96	N 16.21

23. Darstellung des Isomeren von Bis(tetraphenylarsonium)-tetra(1-methyl-tetrazolylmercapto)-platinat(II)

Eine gesättigte, wäßrige Lösung von 1.39 g (12 mMol) 1-Methyl-5-mercaptotetrazol wird unter Rühren mit einer rotbraunen Lösung von 496 mg (1.2 mMol) Kalium-tetrachloro-platinat(II) in 20 ml Wasser versetzt. Hierbei bildet sich ein gelber, verklumpter Niederschlag. Durch Zugabe von 4.5 ml (4.5 mMol) tert. Butylamin erreicht man, daß sich die Fällung in der nun orange gefärbten Lösung weitgehend auflöst. Der verbleibende geringe Rückstand wird abfiltriert und der Komplex mit einem Überschuß einer wäßrigen Lösung von Tetraphenylarsoniumchlorid ausgefällt. Nach Waschen mit Wasser und Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Äther erhält man ein amorphes, oranges Pulver. Smp.: 180°

$[As(C_6H_5)_4]_2[Pt(C_2H_3N_4S)_4]$ 1422,45

Ber.:	C 47.23	H 3.69	N 15.75	Pt 13.71
Gef.:	C 47.07	H 3.66	N 15.73	Pt 13.5

Leitfähigkeit (Aceton): 171.15 $[\Omega^{-1}cm^2Mol^{-1}]$

24. Darstellung von Bis(tetraphenylarsonium)-tetra-(1-phenyl-tetrazolylmercapto)-platinat(II)

504 mg (2.5 mMol) Kalium-1-phenyl-5-mercaptotetrazolat und eine rotbraune Lösung von 550 mg (0.5 mMol) Bis(tetraphenylarsonium)-tetrachloro-platinat(II) in 20 ml Methylenchlorid werden über Nacht gerührt. Hierbei ändert sich die Farbe der Suspension allmählich von braun nach gelb. Aus der durch Filtrieren gereinigten, klaren Lösung wird der homogene Komplex mit Äther gefällt. Das Produkt wird mit Wasser und Äther gewaschen und nötigenfalls aus Methylenchlorid/Äther umkristallisiert. Man erhält ein zitronengelbes, mikrokristallines Produkt.

Zers.P.: 178°

$\left[As(C_6H_5)_4\right]_2\left[Pt(C_2H_3N_4S)_4\right]$ 1670,76

Ber.:	C 54.63	H 3.63	N 13.41	Pt 11.68
Gef.:	C 54.35	H 3.76	N 13.22	Pt 12.6

Leitfähigkeit (Aceton): 167.54 $\left[\Omega^{-1}cm^2Mol^{-1}\right]$

25. Darstellung von Bis(1-methyl-tetrazolylmercapto)-bis(tri-n-butylphosphin)-platin(II)

Die Verbindung wird nach Vorschrift D 20 aus 670 mg (1 mMol) Dichloro-bis(tri-n-butylphosphin)-platin(II) und 250 mg (2.2 mMol) 1-Methyl-5-mercaptotetrazol unter Zusatz von 0.23 ml (2.3 mMol) tert. Butylamin dargestellt.

Smp.: 182°

$\left[P(n\text{-}C_4H_9)_3\right]_2\ Pt(SCN_4CH_3)_2$ 830,16 (Gef.:829,0)

Ber.:	C 40.51	H 7.30	N 13.50
Gef.:[58]	C 40.60	H 7.46	N 13.49
Gef.:[59]	C 40.66	H 7.04	N 13.65

26. Darstellung von Bis(1-methyl-tetrazolylmercapto)-bis(triphenylphosphin)-platin(II)

Eine gelbe, wäßrige Lösung von 413 mg (1 mMol) Kaliumtetrachloro-platinat(II) wird mit einem Überschuß von 1.39 g (12 mMol) einer wäßrigen Lösung von 1-Methyl-5-mercaptotetrazol unter Rühren versetzt. Es tritt eine gelbe Fällung auf, die nach Zugabe von 5 ml (80 mMol) tert. Butylamin wieder weitgehend in Lösung geht (vergl. Abschnitt D 23). Ein geringfügiger Rückstand wird von der nun orange gefärbten Lösung abfiltriert und der Komplex mit einem Überschuß einer heißgesättigten Lösung von Triphenylphosphin in Alkohol gefällt. Der so gewonnene Niederschlag wird mit Alkohol und Petroläther gewaschen und aus heißem Dimethyl-sulfoxid (80°C) umkristallisiert. Man erhält ein in allen gängigen Lösungsmitteln unlösliches, hellgelbes feinkristallines Produkt. Zers.P.: 289°

$\left[P(C_6H_5)_3\right]_2 Pt(C_2H_3N_4S)_2$ 950,05

Ber.:	C 50.56	H 3.83	N 11.80
Gef.:	C 50.05	H 3.90	N 11.50

---

58) Ausgangsverbindung cis-Dichloro-di-phosphin-Komplex

59) Ausgangsverbindung trans-Dichloro-di-phosphin-Komplex

27. Darstellung von Bis(tetraphenylarsonium)-dichloro-bis(1-methyl-tetrazolylmercapto)-kobaltat(II)

Für diese Synthese ist Arbeiten unter absolutem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß unerläßlich. 250 mg (0.26 mMol) Bis(tetraphenylarsonium)-tetrachloro-kobaltat(II) und 500 mg (4.3 mMol) 1-Methyl-5-mercaptotetrazol werden unter Stickstoff im Schlenkrohr innig vermischt und anschließend im Hochvakuum nochmals getrocknet. Zur Durchführung der Reaktion wird das Gemisch im evakuierten Schlenkrohr in einem Wasserbad von 80°C zum Schmelzen gebracht; unter Grünfärbung erfolgt heftiges Aufschäumen der Schmelze durch freigesetzten Chlorwasserstoff, der mit einer Ölpumpe abgepumpt wird. Nach 45 Minuten ist die Gasentwicklung abgeklungen; die Temperatur des Bades wird in diesem Zeitraum allmählich auf 50°C gesenkt. Nach Aufnehmen des Schmelzkuchens mit Methylenchlorid wird der blaß türkisfarbene Komplex mit Äther im Form von durchscheinenden quaderförmigen Kristallen gefällt. Smp.: 151°

$\left[As(C_6H_5)_4\right]_2\left[CoCl_2(SCN_4CH_3)_2\right]$ 1126,90

Ber.:	C 55.43	H 4.12	N 9.95
Gef.:	C 57.09	H 4.46	N 10.20

28. Darstellung von Tetraphenylarsonium-tetra(1-methyl-5-keto-tetrazolinato)-aurat(III)

Die Darstellung dieser Verbindung aus 720 mg (1 mMol) Tetraphenylarsonium-tetrachloroaurat(III), 500 mg (5 mMol) 1-Methyl-5-hydroxytetrazol und 0.5 ml (5 mMol) tert. Butylamin erfolgt nach Vorschrift D 20. Smp.: 217°

$As(C_6H_5)_4[Au(OCN_4CH_3)_4]$ 976,71

Ber.:	C 39.36	H 3.31	N 22.94
Gef.:	C 39.14	H 3.55	N 22.67

29. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung phosphinhaltiger Komplexe mit dem Anion des Hydroxytetrazols als Liganden von Pd(II), Pt(II), Cu(I), Ag(I), Au(I), Hg(II)

Die Lösung des entsprechenden Chlorokomplexes in Methylenchlorid wird mit der äquivalenten Menge von festem Kaliumsalz des Liganden versetzt.
Nach Rühren über Nacht wird von gebildetem Kaliumchlorid abfiltriert und im Filtrat der entstandene Komplex mit Petroläther ausgefällt. Das so gewonnene Rohprodukt wird mit Wasser und Äther gewaschen und falls es nicht unlöslich geworden ist, zweimal aus Methylenchlorid/Petroläther umkristallisiert.

Tab.17. Analysenwerte der dargestellten phosphinhaltigen 5-Keto-tetrazolinato-Komplexe

Verbindung		C	H	N	MG	Smp.
46	Ber.	47.40	8.54	15.80	709.52	108°
	Gef.	47.03	8.42	15.72	718	
46a	Ber.	62.99	4.23	11.76	953.36	252°(Zers.)
	Gef.	63.18	4.45	11.85	954	
47	Ber.	42.13	7.59	14.04	798.21	162°
	Gef.	41.73	7.89	13.46	810	
47a	Ber.	57.63	3.87	10.76	1042.05	275°(Zers.)
	Gef.	55.55	3.79	10.75	1004	
48 $R=CH_3$	Ber.	66.42	4.85	8.15	687.27	206°
	Gef.	66.93	4.92	7.85	713	
48 $R=C_6H_5$	Ber.	68.93	4.71	7.48	749.34	208°(Zers.)
	Gef.	66.93	4.70	6.96	749	
49	Ber.	62.39	4.56	7.66	731.61	149°
	Gef.	63.84	4.33	7.50	486	
52	Ber.	48.40	3.26	9.03	620.49	199°(Zers.)
	Gef.	47.70	3.53	8.53	615	

ZUSAMMENFASSUNG

Tetrazolato-Komplexe mit Metall-Kohlenstoff-Bindung

Azidometallkomplexe reagieren unter sehr milden Bedingungen mit Isonitrilen unter Cycloaddition zu Tetrazolato-Komplexen.Dies steht im Gegensatz zur Reaktion von Azido-Komplexen mit dem zu Isonitril isoelektronischen Kohlenmonoxid,die unter Stickstoffabspaltung zu Isocyanato-Komplexen führt.^{1}H-NMR- und IR-Spektren,sowie die Spaltung mit Salzsäure,die zum freien 1-substituierten Tetrazol führt,beweisen das Vorliegen von Metall-Kohlenstoff-σ-gebundenen Tetrazolyl-Liganden.

Für die Umsetzung verschiedener Isonitrile R-NC mit Tetraazidoaurat(III)

$$AsPh_4\left[Au(N_3)_4\right] + 4\ RNC \xrightarrow[CH_2Cl_2]{20^\circ} AsPh_4\left[Au(CN_4R)_4\right]$$

lassen sich unterschiedliche Reaktionszeiten in Abhängigkeit von R feststellen:

$CH_3 \sim C_6H_{11} > C_6H_5CH_2 \gg C_6H_5 \sim p\text{-}C_6H_4OCH_3$

Von Gold(III) waren bisher noch keine homogenen Alkyl- oder Aryl-Komplexe bekannt.

Ebenso entstehen die Tetrazolatoverbindungen $AsPh_4\left[Au(CN_4CH_3)_2\right]$, $CH_3NCAuCN_4CH_3$,$(CH_3NC)_2Pt(CN_4CH_3)_2$,$Ph_3P(RNC)Pt(CN_4R)_2$ (R=C_6H_5, c-C_6H_{11}) und $Hg(CN_4CH_3)_2$ durch Umsetzung der Azido-Komplexe $AsPh_4\left[Au(N_3)_2\right]$,$Ph_3PAuN_3$ und $(Ph_3P)_2M(N_3)_2$ (M=Pt,Hg) mit Isonitrilen.Neben der Cyclisierung tritt Substitution von Triphenylphosphin durch Isonitril ein.

Der Mechanismus der Reaktion von Isonitrilen mit komplexgebundenem Azid kann nur formal als Insertion von Isonitril in die Metall-Azid-Bindung aufgefaßt werden.Im ersten Schritt der Reaktion dürfte Isonitril eine freie Koordinationsstelle am Metall besetzen und der Tetrazolring sich anschließend durch Lösen der Metall-Azid-Bindung und Addition der Azidgruppe an das koordinierte Isonitril bilden.Auch die "Umkehrung" der Reaktion,also Addition von Azid an komplexgebundenes Isonitril ist möglich:Dichloro-bis(cyclohexylisonitril)-platin(II) liefert mit Stickstoffwasserstoffsäure einen tetrazolathaltigen Komplex mit dimerer Struktur.

IR- und massenspektroskopisch konnte bei der Pyrolyse von Tetraphenylarsonium-tetra(1-benzyl-tetrazolato)-aurat(III) ein Carbodiimid-Komplex nachgewiesen werden.

Komplexe mit dem Anion des Mercaptotetrazols

Die Anionen von 1-substituierten Mercaptotetrazolen sind ambivalente Liganden mit drei Koordinationszentren am exocyclischen Schwefel und den beiden Ringatomen N-2 und N-4. Tetrazolylmercapto-Komplexe mit Metall-Schwefel-Bindung werden durch Substitution von Chlorid durch Tetrazolylmercaptid in Chloro-Komplexen in homogener oder heterogener Reaktion erhalten: $AsPh_4[Au(SCN_4R)_4]$, $AsPh_4[Au(SCN_4R)_2]$, $Ph_3PAuSCN_4R$, $(AsPh_4)_2[Hg(SCN_4CH_3)_4]$, $(Ph_3P)_2Hg(SCN_4R)_2$, $(AsPh_4)_2[M(SCN_4R)_4]$, $(Ph_3P)_2M(SCN_4CH_3)_2$, $(Bu_3P)_2M(SCN_4CH_3)_2$, (M=Pd(II),Pt(II)), $(Ph_3PMSCN_4R)_2$ (M=Cu(I),Ag(I));R=CH_3,C_6H_5, $(AsPh_4)[CoCl_2(SCN_4CH_3)_2]$. Die Kupfer(I)- und Silber(I)-Komplexe sind dimer mit Tetrazolylmercaptid-Brücken.
Während bei der Reaktion von Tetraphenylarsonium-tetrachloro-platinat und -palladat(II) mit 1-Methyl-tetrazolylmercaptid in Methylenchlorid Komplexe mit schwefelgebundenen Liganden entstehen, bilden sich in wäßriger Lösung Isomere dieser Verbindungen. Zwischen diesen Isomeren des Platinkomplexes besteht, wie ^{1}H-NMR-Untersuchungen zeigen, ein temperatur- und konzentrationsabhängiges reversibles Gleichgewicht, das bei tiefen Temperaturen (-40°), bzw. in konzentrierter Lösung ganz auf der Seite der schwefelgebundenen Form liegt. Auch das Aurat(III) tritt in verdünnter Lösung in Aceton in zwei Isomeren auf. Als isomere Formen kommen Bindungsisomere in Betracht in denen der Ligand über das N-2-Ringatom gebunden ist.

Komplexe mit dem Anion des Hydroxytetrazols

Die ambivalenten Anionen der 1-substituierten Hydroxytetrazole bilden mit Ausnahme des homogenen $AsPh_4[Au(OCN_4CH_3)_4]$ nur phosphinsubstituierte Komplexe der Form: $L_xM(OCN_4R)_y$, R=CH_3,C_6H_5; M=Cu(I),Ag(I): x=2, y=1; M=Au(I): x=y=1; M=Pd,Pt(II): x=y=2. Nach IR- und ^{1}H-NMR-Untersuchungen liegt der Ligand im Komplex als 5-Keto-Δ^2-tetrazolinat-(4) vor.

Ähnlich wie im Falle der Tetrazolylmercaptid-Komplexe tritt bei den Verbindungen Tetraphenylarsonium-tetra-(1-methyl-5-keto-tetrazolinato)-aurat(III) und 1-Methyl-5-keto-tetrazolinato-bis(triphenylphosphin)-silber(I) in Lösung ein temperatur- und konzentrationsabhängiges reversibles Gleichgewicht zwischen Bindungsisomeren mit Metall-N-2- und N-4-gebundenen Heterocyclen auf.

LEBENSLAUF

Ich wurde am 29. Mai 1942 in Groß Bartensleben/DDR geboren. Meine Eltern sind der Kaufmann Adalbert Burger und seine Ehefrau Lieselotte, geb. Giek.

In den Jahren 1948 und 1949 besuchte ich die beiden ersten Volksschulklassen in Groß Bartensleben und in Beendorf.

1950 siedelte meine Familie mit Zwischenaufenthalten in Düsseldorf und Dösingen/Allgäu nach München über, wo ich bis zur 5. Klasse am Unterricht in den Volksschulen an der Flur- und Türkenstraße teilnahm. 1953 trat ich in die Gisela-Oberrealschule in München ein, an der ich im Juli 1962 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1963 begann ich das Chemie-Studium an der Ludwig-Maximilians-Universität in München. Nachdem ich im November 1965 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung abgelegt hatte, bestand ich im Dezember 1968 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Ab Februar 1969 arbeite ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Beck am Institut für Anorganische Chemie der Universität München. Im Mai 1970 wurde ich als Tutor mit der Ausbildung von Studierenden des höheren Lehramtes beauftragt. Seit August 1971 bin ich mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle betraut.